

N° d'ordre : 75

THESES

présentées
A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON
pour obtenir
le titre d'INGÉNIEUR-DOCTEUR

par

Bernard de PASSEMAR

Ingénieur-Chimiste E. C. I. L.
Licencié ès-Sciences

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude du mécanisme
de la réaction de Friedel et Crafts

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 26 Juin 1954
devant la Commission d'examen

Jury : MM. J. COLONGE Président

R. PÂRIS
C. MENTZER } Membres du Jury

1954

T H E S E S

présentées

à la FACULTE des SCIENCES de l'UNIVERSITE

de LYON

pour l'obtention du

TITRE d'INGENIEUR-DOCTEUR

par

Bernard de PASSEMAR

INGENIEUR E.C.I.L. - LICENCIE ès SCIENCES.

-----oooOooo-----

PREMIERE THESE.

CONTRIBUTION A L'ETUDE DU MECANISME DE LA REACTION

DE FRIEDEL et CRAFTS.

-----ooOoo-----

DEUXIEME THESE.

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE.

SOUTENUES le 26 JUIN 1954 devant la COMMISSION d'EXAMEN

MM. J. COLONGE

Président

R. PÂRIS
C. MENTZER

} Membres du Jury.



UNIVERSITE de LYON - FACULTE des SCIENCES.

Doyen honoraire.

M. LONGCHAMBON.

Professeurs honoraires.

MM. VESSIOT
DULAC
VANAY
MEUNIER, L.

MM. FROMAGEOT
LOCQUIN
De LARAMBERGUE.

Doyen.

M. DOUIN

Assesseur.

M. EYRAUD.

Professeurs.

MM. LONGCHAMBON,	Minéralogie.
DOUIN,	Botanique.
SOLLAUD,	Zoologie.
DEJARDIN,	Physique Générale.
EYRAUD,	Calcul différentiel et intégral.
THIBAUD,	Physique atomique.
THORAL,	Géologie.
DOEUVRE,	Chimie Organique.
CORDIER,	Physiologie.
PRETTRE,	Chimie Industrielle.
KUHNER,	Botanique.
COURTY,	Chimie-Physique.
AUMERAS,	Chimie.
COLONGE,	Chimie.
MALECOT,	Mécanique rationnelle.
PÂRIS,	Chimie Minérale.
MENTZER,	Chimie Biologique.
JANIN,	Physique.
BERNARD,	Physique.
VIRET,	Géologie.
MOUSSA,	Physique.

Maître de Conférences honoraire.

M. MOURRIER des GAYETS.

Maîtres de Conférences.

MM. NIGON, Zoologie.
WAUTIER, Zoologie.
BRACONNIER, Mathématiques.
CUEILLERON, Chimie.
SCHNELL, Botanique.
BOUTILLIER, Minéralogie.

Chargés de Cours complémentaires.

MM. DUFAY, Astronomie et Physique supérieure.
PIERRON, Chimie.
GARRIGUES, Botanique.
Mme FIASSON, Zoologie.
MM. GAUTHIER, H., Géologie.
MESNARD, Physique.
PENNANEAC'H, Mathématiques.
GAUTHIER, J., Chimie.
STRIFFLING, Météorologie.
PELLETIER, Géologie.
MAZENOT, Géologie.
MURET, Botanique.
FIASSON, Zoologie.
TRANCHAT, Physique.

Secrétaire.

M. ROUX.

A mon MAÎTRE,

Monsieur R.A. PÂRIS,

Professeur à la Faculté des Sciences

de

l'Université de LYON.

-----oOo-----



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545913_0018

A la MEMOIRE de mon FRERE
Michel de PASSEMAR de SAINT-ANDRE,
Etudiant en Droit et à l'Ecole Libre
des Sciences Politiques.
MORT pour la FRANCE (M.M. - C.G.)

Il restera toujours pour nous
un exemple de Travail, de Volonté
tenace et de Courage réfléchi.

A MES PARENTS.

A MA. FIANCEE.

A TOUS CEUX QUI ME SONT CHERS.

I N T R O D U C T I O N .

----ooOoo----

Si les chimistes organiciens de ce Siècle nous ont largement prouvé l'extrême fécondité des réactions de synthèse du type FRIEDEL & CRAFTS, et de celles de GRIGNARD, pour ne citer que les deux plus importantes, il ne semble pas que les physico-chimistes se soient longuement attachés, jusqu'à ces dernières années, à élucider leurs mécanismes réactionnels. Il est pourtant intéressant d'essayer d'approfondir les étapes de telles réactions, à la fois pour expliquer certaines synthèses inattendues, certains rendements décevants, et pour disposer d'hypothèses de travail suffisamment étayées permettant d'ouvrir de nouvelles voies.

Si nous considérons le fait que les réactions du type FRIEDEL & CRAFTS, catalysées par les halogénures métalliques, englobent un très large domaine de la synthèse organique, qu'il s'agisse de la simple addition, de la double décomposition, de l'alcoylation, de l'acylation, de l'isomérisation, de la polymérisation, de la deshydratation, des réarrangements inter- et intra-moléculaires etc..., nous ne serons pas surpris de constater que nombreuses furent les théories avancées pour expliquer des réactions aussi diverses.

Ces interprétations représentent incontestablement un sujet fort intéressant de controverse ; mais présentement tout le monde reconnaît la nécessité de recourir plus largement à l'expérience, grâce aux techniques physico-chimiques qui se sont tellement développées depuis une vingtaine d'années, pour apporter aux théories des appuis sérieux qui leur manquent encore.

C'est dans cet esprit que nous avons entrepris ce présent travail, en nous limitant volontairement à l'un des cas les plus classiques de ce type de réaction de synthèse : l'alcoylation du noyau aromatique par les halogénures d'alcoyles en présence de chlorure d'aluminium. C'est à dessein aussi que nous avons, tout d'abord, travaillé avec les composés organiques les plus simples, soit les halogénures d'éthyle et de propyle normal d'une part, le benzène, de l'autre ; de plus, il nous a paru intéressant de faire appel à des atomes d'halogènes différents

pour les halogénures d'alcoyles et l'halogénure d'aluminium, et c'est pour cela que nous avons porté notre choix sur les bromures d'éthyle et de propyle normal, et sur le chlorure d'aluminium.

Dans un premier chapitre nous passerons sommairement en revue les différentes théories se rapportant aux mécanismes de ce type de réaction ; nous examinerons, à ce propos, les faits expérimentaux qui sont à la base de ces théories, et nous laisserons délibérément de côté toutes les hypothèses émises à la fin d'un travail de synthèse organique, pour ne retenir que les travaux destinés vraiment à élucider des mécanismes.

En accord avec les travaux de divers auteurs, nous avons insisté sur l'importance primordiale que prend, dans notre cas, la purification des corps sur lesquels nous désirions travailler, et avec lesquels nous avons essayé d'obtenir des résultats valables et dignes d'étayer des hypothèses solides ; nous avons pour cela consacré un chapitre entier, le second, à la description de nos modes de purification et aux méthodes de contrôle des produits ainsi préparés.

Dans les troisième et quatrième chapitres nous exposerons les résultats obtenus dans l'étude des réactions : 1°/ du chlorure d'aluminium sur les halogénures d'alcoyles, 2°/ d'alcoylation du benzène. Nous avons fait appel pour cela à trois techniques différentes et peu utilisées jusqu'à présent pour de telles investigations : 1°/ l'examen des spectres d'absorption, dans l'ultra-violet, le visible et l'infrarouge, 2°/ l'analyse des produits gazeux se développant aux cours de ces réactions, 3°/ l'étude des effets thermiques accompagnant ces phénomènes.

Enfin, dans un cinquième et dernier chapitre, nous tenterons de tirer quelques conclusions de nos résultats qui, nous le savons parfaitement, ne sont incontestablement pas encore suffisants pour asseoir une théorie définitive et générale du mécanisme des réactions de synthèse du type FRIEDEL & CRAFTS ; nous croyons cependant, qu'après avoir été complétés par d'autres déterminations analogues, les faits expérimentaux que nous apportons permettront d'envisager ces mécanismes sous un nouvel aspect.

Nos recherches ont été effectuées dans les Laboratoires de chimie Minérale de la Faculté des Sciences de LYON et de Chimie Industrielle de la Faculté Libre des Sciences de LYON, sous la bienveillante direction de Monsieur le Professeur René A. PÂRIS. Nous sommes très heureux, ici, de pouvoir lui exprimer toute la profonde reconnaissance que nous avons et garderons toujours pour la haute compétence, la foi dynamique et la délicate psychologie avec lesquelles il a dirigé nos pas dans la recherche.

Nos remerciements s'adressent également à Monsieur le Directeur du Centre National de la Recherche Scientifique, pour le soutien matériel qu'il nous a apporté pendant les trois années 1950 à 1953, et grâce auquel ce travail a pu être effectué.

Nous exprimons notre gratitude à Monsieur le Professeur PRETTRE, Directeur de l'Ecole Supérieure de Chimie Industrielle de LYON, qui fut notre parrain au C.N.R.S., et à Messieurs les Professeurs COLONGE et MENTZER qui se sont intéressés à notre travail et ont bien voulu accepter de faire partie de notre Jury.

Nous tenons enfin à remercier M. le Doyen CHAPAS et MM. RICARD, RATELADE et PARIAUD, Professeurs aux Facultés Libres de LYON, pour l'aimable accueil que nous avons toujours trouvé dans leurs Laboratoires et les conseils utiles qu'ils nous ont donnés.

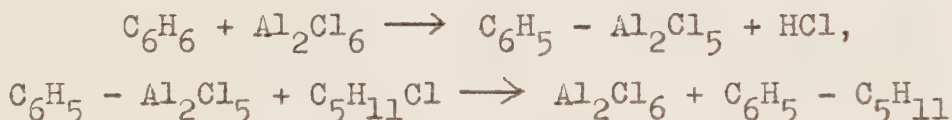
C H A P I T R E I .

-----eeOee-----

COUP D'OEIL SUR LES MECANISMES PROPOSES POUR INTERPRETER LES REACTIONS DU TYPE FRIEDEL & CRAFTS.

Dans la très copieuse littérature consacrée aux théories du mécanisme des réactions du type FRIEDEL & CRAFTS, nous signalerons tout d'abord la remarquable mise au point que l'on trouve dans l'ouvrage publié en 1941 par C.A. THOMAS (1) : "Anhydrous Aluminum Chloride in Organic Chemistry". On y remarque essentiellement que les idées sur cette catalyse, due au chlorure d'aluminium, ont suivi l'évolution des conceptions que l'on s'est fait, en général, sur le rôle des catalyseurs en chimie organique.

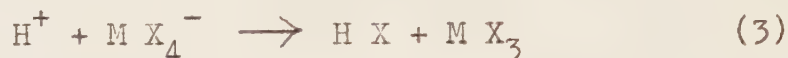
Déjà, FRIEDEL & CRAFTS (2) suggèrent la formation de composés intermédiaires, de complexes, prenant naissance entre le chlorure d'aluminium et chacun des deux réactifs ; le mécanisme qu'ils proposent fait intervenir un composé entre un reste phényle et un reste Al_2Cl_5 , qui se forme par élimination d'acide chlorhydrique ; ce composé intermédiaire réagirait ensuite sur l'halogénure aliphatique, pour former le produit final et régénérer le catalyseur :



On s'aperçut cependant, rapidement, qu'il n'était pas toujours possible d'observer la formation de tels complexes et que, dans d'autres cas, ces complexes retardaient les réactions plus qu'ils ne les favorisaient.

Les conceptions ultérieures tentèrent d'utiliser les théories électroniques, au fur et à mesure que celles-ci se développaient, et c'est ainsi que devait se préciser la notion première de complexe-catalyseur, grâce au concept de l'ion carbonium (3) et de la théorie électronique des acides et bases de LEWIS (4).

Le mécanisme, le plus généralement admis encore aujourd'hui, malgré les objections qu'il soulève, pour expliquer les réactions du type FRIEDEL & CRAFTS selon la théorie électronique, est alors représenté par le schéma suivant :



En regard de ces hypothèses, THOMAS, dans l'ouvrage que nous avons cité (1), propose une "théorie protonique", basée sur le rôle fondamental de l'acide chloroaluminique $H AlCl_4$. Mais, comme nous le verrons, il n'est plus guère possible actuellement de se rallier à de telles conceptions qui reposent sur des hypothèses de départ en désaccord complet avec les faits expérimentaux.

Examinons donc successivement les deux points de vue que nous venons d'énoncer, en apportant, dans leurs grandes lignes, les preuves expérimentales qui les appuient ainsi que les critiques qu'on a pu leur faire.

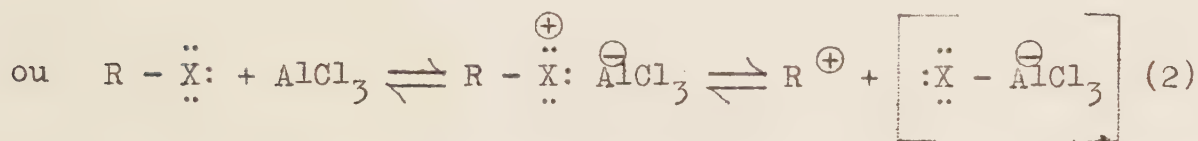
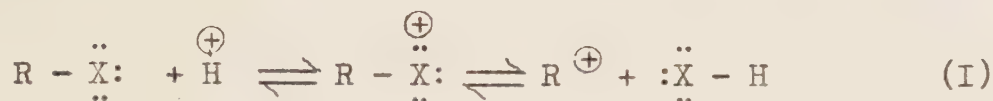
I - HYPOTHESE DES COMPLEXES IONISES.

Lorsqu'environ cinquante ans après les premiers travaux de FRIEDEL & CRAFTS, les auteurs essayent d'interpréter le rôle du chlorure d'aluminium dans toutes les variantes de la célèbre synthèse fondamentale, c'est encore à la formation intermédiaire de complexes réactifs qu'ils font appel ; mais, comme dans l'intervalle, la théorie électronique de la liaison chimique s'était peu à peu imposée, et que de nombreuses réactions organiques semblaient justiciables de mécanisme ioniques, il ne faut pas s'étonner de voir apparaître, dans les schémas des réactions qui nous intéressent, des complexes ionisés. La réactivité particulière de ceux-ci est alors attribuée principalement aux "ions carbonium" qui résultent de leur dissociation.

Nous rappellerons, à ce propos, que la théorie électronique de LEWIS permet de considérer les réactions du type FRIEDEL & CRAFTS comme des cas particuliers de la catalyse acide, le chlorure d'aluminium, par exemple, étant un acide de LEWIS, c'est-à-dire un accepteur d'électrons.

Lorsqu'un acide, au sens général de LEWIS (proton, halogénures d'aluminium, de bore, de fer, de gallium, etc...., dont la couche externe présente un déficit d'électrons), sera

mis en présence d'une molécule pouvant fournir un doublet d'électrons, il y aura formation d'un complexe ionisé, comportant un ion carbonium, chargé positivement, et une autre partie, portant le plus souvent une charge négative. Si par exemple la "base de LEWIS" est un halogénure d'alcoyle $R-X$, la liaison covalente, assurée par le doublet électronique commun entre R et X , pourra être rompue par l'addition d'un acide H^+ ou $AlCl_3$, et les ions carbonium se formeront d'après :

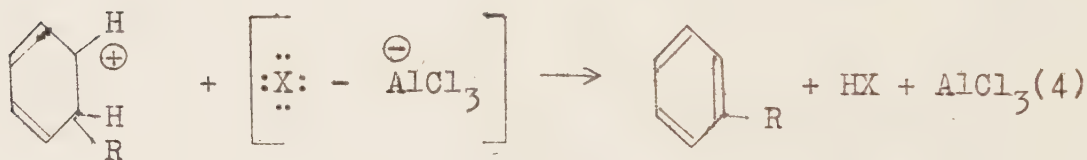
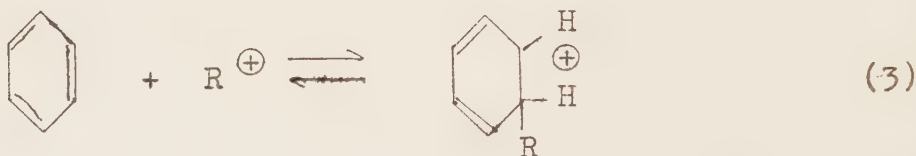


Il importe de remarquer que beaucoup d'autres processus peuvent donner naissance à des ions carbonium, et nombreux seraient, d'après les conceptions actuelles, les mécanismes réactionnels où ils interviendraient, comme on peut s'en rendre compte en se reportant aux ouvrages généraux traitant des interprétations électroniques de la chimie organique (3)(5)(6). Si le schéma de la neutralisation acide-base, au sens général de la théorie de LEWIS, avait surtout le mérite d'introduire une écriture électronique pour l'expression de réactions organiques très diverses, il importe de souligner que l'hypothèse des complexes ionisés recevait, à partir de 1931, grâce à WERTYPOROCK et à ses collaborateurs (7), une confirmation expérimentale apparemment très solide. Ces auteurs montraient en effet que, en particulier, les solutions d'halogénures métalliques dans les halogénures d'alcoyles avaient acquis une conductibilité électrique notable et, qu'en outre, l'électrolyse de telles solutions rassemblait l'aluminium dans le compartiment anodique.

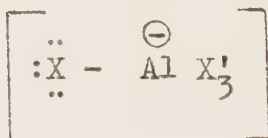
Si nous ne mentionnerons que pour mémoire les essais peu concluants de UHLICH & HEYNE (8) sur la cinétique et les constantes d'équilibre de telles réactions, par contre, nous devons citer les très intéressantes observations de FAIRBROTHER (9) sur l'utilisation de traceurs radioactifs. Il employait du chlorure d'aluminium dans lequel certains atomes de Cl étaient marqués, et en faisant agir ce catalyseur sur un chlorure d'alcoyle, en présence ou non de benzène, il constatait que l'acide chlorhydrique libéré possédait la même radioactivité que la solution restante. Ceci prouvait manifestement que tous les atomes de Cl sont équivalents durant cette réaction, et cette équivalence apparaît effectivement dans la formule du complexe

$R^+ [AlCl_4]^-$. Complétant enfin de telles études par des mesures de polarisation diélectrique, ce même auteur (10) concluait que le bromure d'aluminium formait avec le bromure d'éthyle, en milieu cyclohexanique, des solutions fortement polaires, appuyant ainsi l'hypothèse du complexe ionisé.

A partir du moment où chacun (11) voyait dans cette formation primaire d'ions carbonium la première étape d'une synthèse type de FRIEDEL & CRAFTS, il devenait à peu près évident que la seconde étape, dans laquelle ces ions réactifs attaquent le noyau aromatique, en formant le dérivé substitué avec libération d'hydracide et de catalyseur régénéré, pouvait se formuler ainsi :



A l'appui de cette deuxième étape de la réaction de FRIEDEL & CRAFTS, nous pourrions mentionner, entre autres, les expériences de FAIRBROTHER (9) montrant qu'avec un certain nombre de couples de bromures minéraux et organiques, la facilité d'échange du brome radioactif était en relation étroite avec le rendement de la synthèse. D'autre part, KORSHAK & KOLESNIKOV (12) analysèrent les gaz libérés au cours de l'alcoylation du benzène, en utilisant des halogénures d'alcoyle et d'aluminium renfermant des atomes d'halogènes différents ; le mélange d'hydracides, qu'ils obtenaient, titrait sensiblement $\frac{1}{4}$ de H X pour $\frac{1}{4}$ de $\text{H X}'$, ce qui était en bon accord avec l'hypothèse d'un ion complexe intermédiaire.



Malgré l'apparente solidité des arguments, que nous venons d'exposer sommairement, en faveur de l'hypothèse des complexes ionisés et des deux étapes réactionnelles indiquées pour l'alcoylation du noyau aromatique, on ne peut passer sous silence les résultats expérimentaux et les conceptions qui ne rentrent pas dans le cadre de cette théorie, très largement acceptée.

Sans insister sur le point de vue de NIGHTINGALE (11), faisant état de complexes entre $AlCl_3$ et les carbures aromatiques, dont BROWN & PEARSALL (27) ont par là suite démontré l'inexistence, nous rappellerons tout d'abord les idées exposées par BÖESEKEN (13) sur le rôle du chlorure d'aluminium en catalyse. Se refusant absolument à voir, dans une combinaison intermédiaire entre le catalyseur et un réactif, la cause intrinsèque de l'action catalytique, cet auteur pense que le chlorure d'aluminium, par exemple, exerce sur les molécules, insuffisamment réactives par elles-mêmes, une "action disloquante" qui perturbe leur équilibre interne et, de ce fait, les active. On peut évidemment regretter que cet auteur n'ait pas été en mesure de mieux préciser la nature même de cette activation ; mais nous devons reconnaître que la discussion des résultats expérimentaux qu'il invoque (les siens et ceux d'autres auteurs) l'amène à une conclusion qui nous paraît très juste : "il faut, dit-il, que les catalyseurs exercent une influence très prononcée, et en même temps qu'ils ne s'unissent pas trop intimement aux produits et aux réactifs"....., "le catalyseur ne peut exercer son action spécifique que dans les cas où il est libre ou peut se mettre aisément en liberté"....., "Lorsque le chlorure d'aluminium peut s'unir à l'une des molécules présentes, pendant la condensation, il est plus ou moins paralysé".

Nous aurons l'occasion de revenir, dans les conclusions de notre propre travail, sur ces conceptions de BÖESEKEN, et, bien que les auteurs des théories sur le mécanisme des réactions de FRIEDEL & CRAFTS n'y fassent pas souvent allusion, nous estimons qu'elles ne sauraient apporter une preuve supplémentaire à l'hypothèse des complexes ionisés, bien au contraire.

Les travaux de ces dernières années apportent également de nombreux résultats qui obligent à réviser sensiblement les opinions antérieures.

KORSHAK & KOLESNIKOV (14), reprenant avec plus de soin leurs dosages d'hydracides, dégagés dans l'alcoylation du benzène, constatent que les rapports HBr/HCl ne sont plus constants, comme ils l'avaient précédemment admis (12), mais sont fonction des proportions de réactifs, et varient fortement avec les teneurs en halogénure d'aluminium ; ces résultats ne cadrent donc plus avec

l'existence de combinaisons intermédiaires du type $R^+ [AlX_3X']^-$, proposée par MEERWEIN (15). A la place de cette formule, KORSHAK & LEBEDEF (16), en se basant sur l'étude de spectres d'absorption des solutions, proposent d'admettre des combinaisons complexes du type



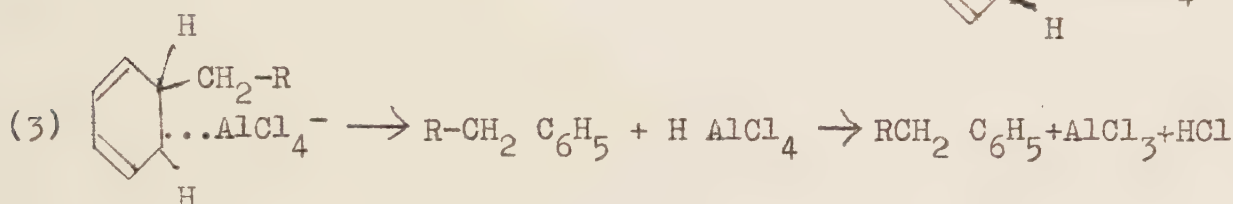
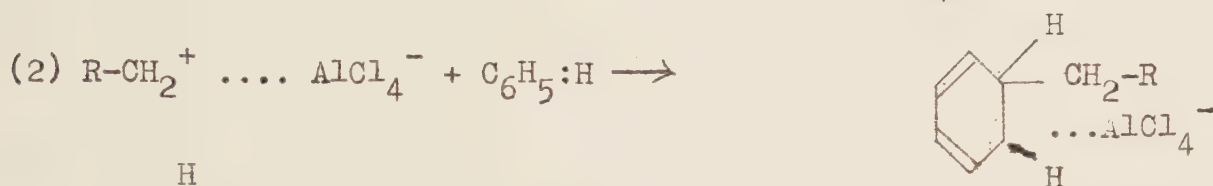
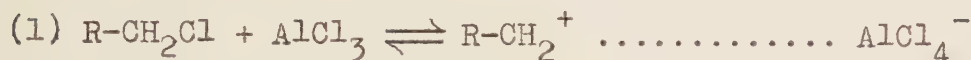
où n est une grandeur variable.

D'autre part, les expériences de FAIRBROTHER, précédemment mentionnées sur les échanges du chlore entre $AlCl_3$ et RCl au moyen d'isotopes radioactifs, sont reprises et reçoivent de nouvelles interprétations par WALLACE & WILLARD (17), puis BLAU & WILLARD (18) ; selon ces auteurs les échanges de Cl , entre les halogénures liquides ou gazeux et $AlCl_3$ solide, font intervenir un phénomène de surface qui n'implique plus la formation de complexes ioniques solubles, et exclut ainsi la participation des ions carbonium au mécanisme envisagé.

Enfin, les résultats de WERTYPOROCH et ses collaborateurs sont, à leur tour, remis en question par les travaux récents de quelques chercheurs. Parmi ceux-ci nous devons mentionner particulièrement ROSS & Van DYKE (19) qui, sur des produits très soigneusement purifiés, mesurent, en fonction de la composition, les pressions de vapeur des solutions de bromure d'aluminium dans le benzène et les halogénures d'alcoyles ; ils soumettent également de telles solutions à une électrolyse, dont ils s'efforcent de faire un bilan aussi complet que possible. Après avoir noté que les solutions de $AlBr_3$ dans CH_3Br et C_2H_5Br sont incolores, lorsqu'elles sont préparées en milieu rigoureusement anhydre et en l'absence d'impuretés, ils ne trouvent aucune indication sur leurs diagrammes d'un composé d'addition dans ces solutions, alors qu'il s'en forme un de formule $Al_2Br_6 - 2 C_6H_6$ entre le bromure d'aluminium et le benzène. Mais surtout, contrairement aux conclusions de WERTYPOROCH, ils déduisent de leurs expériences d'électrolyse que, dans les solutions de bromures d'alcoyles, le bromure d'aluminium se conduit comme un électrolyte normal, dissocié en Br^- et $AlBr_2^+$, et observent un dépôt du métal uniquement à la cathode.

Bien que les travaux récents que nous venons de passer en revue ébranlent notablement les convictions antérieures, la plupart des auteurs demeurent encore fidèles à l'hypothèse des complexes ionisés comme premier stade d'une réaction de FRIEDEL & CRAFTS, tout en modifiant quelques peu les étapes ultérieures.

C'est ainsi que GROGGINS (20) et SCHMERLING (21) envisagent une deuxième étape comportant la formation d'un complexe ternaire à caractère polaire, par action des ions carbonium électrophiles sur le noyau aromatique dont un atome d'hydrogène s'ionise partiellement ; ce complexe se détruirait à son tour pour libérer les individualités finales plus stables, dans une dernière étape de la réaction. Le schéma de ces trois étapes serait alors le suivant :

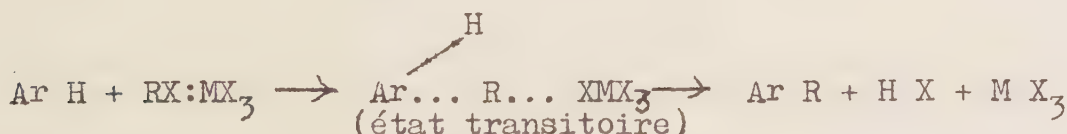


Il semble qu'actuellement la mise au point la plus nette, que nous puissions trouver dans la littérature récente sur les catalyseurs du type FRIEDEL & CRAFTS, soit celle de BROWN et de ses collaborateurs (22). Se référant à un nombre important de travaux et avec l'esprit critique dont pouvait faire preuve une équipe de chercheurs, ayant apporté sa propre contribution à la question, ces auteurs distinguent deux mécanismes possibles, dont un seul retient l'hypothèse de l'ion carbonium :

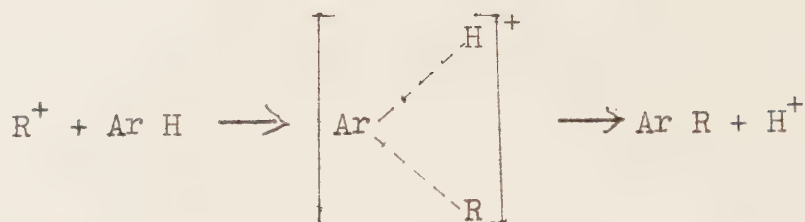
1°/ dans le cas des halogénures d'alcoyles primaires, difficilement ionisables, il se formerait un complexe non ionisé entre l'halogénure et le catalyseur



ce dernier réagirait ensuite avec le composé aromatique par une réaction de déplacement nucléophile :



2°/ dans le cas des halogénures d'alcoyles tertiaires, facilement ionisables, la réaction ferait intervenir, par contre, le classique composé ionisé dont l'ion carbonium serait l'individu actif :



3°/ suivant les cas, les halogénures d'alcoyles secondaires pourraient réagir suivant l'un ou l'autre de ces deux mécanismes.

II - THEORIE PROTONIQUE.

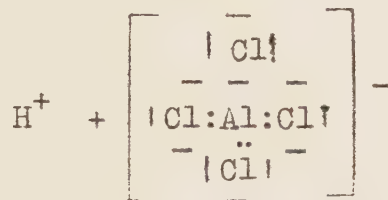
Dans son ouvrage classique, publié en 1941, THOMAS (1) insiste sur le rôle important que semble jouer l'acide chlorhydrique dans les synthèses du type FRIEDEL & CRAFTS catalysées par le chlorure d'aluminium ; en effet, depuis quelques années les chercheurs avaient déjà fait allusion à l'influence marquée des impuretés de ce produit sur la vitesse des processus réactionnels, et naturellement l'impureté considérée comme la plus difficile à éviter dans ce chlorure, tellement hygroscopique, était l'acide chlorhydrique.

En particulier, IPATIEFF et ses collaborateurs (23), pour expliquer le rôle joué par l'acide chlorhydrique dans quelques-unes de ces synthèses, suggèrent l'existence du composé intermédiaire $H AlCl_4$ avec lequel pourrait réagir, par exemple, les oléfines, pour donner des esters analogues à ceux obtenus avec l'acide sulfurique. Pourtant, cette hypothèse ne pouvait expliquer les réactions d'un tel acide avec des corps non estérifiables, comme le benzène, alors qu'on savait que ce dernier ne dissout le chlorure d'aluminium qu'en présence d'acide chlorhydrique.

On connaissait, d'autre part, de nombreux composés d'addition, entre le chlorure d'aluminium et l'ammoniac, le chlorure de soufre, l'acide cyanhydrique, l'hydrogène sulfuré, l'hydrogène phosphoré etc..., et des composés définis, avec d'autres halogénures métalliques, tels que $NaAlCl_4$ qui est, lui aussi, un catalyseur.

En conséquence, THOMAS, à la suite de quelques autres, admettait la réaction $HCl + AlCl_3 \longrightarrow H AlCl_4$.

En se basant sur le fait que l'acide fluoborique HBF_4 , obtenu par action de HF sur BF_3 , est, lui aussi, un très actif catalyseur de polymérisation, l'acide chloroaluminique HAlCl_4 , fortement ionisable, pourrait s'écrire :



Selon THOMAS, le chlorure d'aluminium, activant l'acide chlorhydrique, libère ainsi un proton hautement réactif, d'où le nom de "théorie protonique" que cet auteur a proposé.

Comme le fait remarquer THOMAS, cette théorie s'affranchit de la relation obligatoire entre la formation de complexes, ionisés ou non, et l'activité catalytique, et, de plus, elle s'accommode beaucoup mieux que la théorie des complexes avec ce fait, souvent observé, que certains complexes que forme le chlorure d'aluminium sont trop stables pour favoriser les réactions.

Il apparaissait néanmoins souhaitable, pour que cette théorie protonique de THOMAS pût rallier quelques adeptes, que l'acide chloroaluminique ne fut pas seulement une hypothèse commode, mais qu'on put en démontrer l'existence. Si dans les dix dernières années un certain nombre de chercheurs ont tenté d'apporter de telles preuves expérimentales, nous sommes obligé de reconnaître que leurs conclusions sont généralement entièrement négatives.

Ainsi, PINES & WACKHER (24) montrèrent que le couple HBr-AlBr_3 n'avait, dans les conditions ordinaires, aucune activité sur les hydrocarbures saturés, en l'absence d'oléfines. Ils suggèrent par contre qu'un complexe HOAlX_2 , obtenu par action de l'halogénure d'aluminium sur l'eau, posséderait une activité isomérisante ; ils furent rejoints sur ce point par STEVENSON & BRECK (25) qui déduisaient de leurs observations que l'eau agit, comme promoteur d'isomérisation, sous la forme d'un complexe avec AlBr_3 , prenant naissance suivant la réaction :



Ces dernières conclusions sont alors en désaccord avec celles de LEIGHTON & HELDMAN (26) et celles de POWELL & REID (26bis) qui estimaient qu'une telle activité isomérisante, en particulier pour les alcanes, donnait consistance à la théorie des acides forts catalyseurs du type HAlX_4 .

En dehors des travaux de ROSS & Van DYKE, déjà signalés (19), un grand nombre d'observations, publiées par toute une série d'auteurs (27), concourent à rejeter définitivement l'existence réelle d'un acide halogénoaluminique de formule $H AlX_4$. Les plus récentes conclusions aboutissent à considérer les substances $H MX_4$ comme des acides "hypothétiques" dont les sels seraient stables, mais qui ne peuvent exister par eux-mêmes qu'en concentrations absolument négligeables. De telles conclusions sont étayées sur les travaux de FONTANA & HEROLD (études de pressions de vapeur), de BROWN & PEARSALL (étude du couple catalytique $HCl-AlCl_3$), de BADDELEY (isonérisation du noyau aromatique), et enfin, de RICHARDSON & BENSON (études d'équilibres de phases, de solubilité, de conductibilité, d'échanges d'isotopes).

Sans minimiser l'influence que peuvent avoir des substances comme l'eau et l'acide chlorhydrique dans l'action du chlorure d'aluminium sur les composés organiques, ainsi que nous le verrons dans l'exposé de nos propres expériences, on peut cependant considérer, à l'heure actuelle, que la "théorie protonique" de THOMAS, entièrement basée sur l'existence d'un acide hypothétique $H AlCl_4$, manque totalement de solidité.

III - CONCLUSIONS.

Cette brève revue, forcément incomplète, d'un vaste ensemble de recherches tendant à éclaircir le mécanisme d'une réaction féconde, vieille de 77 ans, laisse une impression d'inachevé qui ne doit cependant pas inciter au découragement. Comme dans la plupart des études physicochimiques de processus réactionnels, où l'on se laisse guider pendant un certain temps par des théories qui constituent de bonnes hypothèses de travail, jusqu'au jour où certaines expériences les remettent en question, on peut, en faisant périodiquement le bilan des connaissances acquises, constater que celui-ci nous apporte de plus en plus de faits solidement établis. C'est en se basant essentiellement sur ces derniers que l'on peut progresser ; mais il ne faut pas considérer comme tels les résultats d'expériences hâtives et sujettes à caution. Or, si la plupart des auteurs que nous avons cités ont toujours insisté sur la nécessité de travailler avec des produits purs, dans des conditions rigoureusement contrôlées, combien de travaux sont à ce point de vue sujets à la critique !

Beaucoup plus influencé par cette dernière considération que par les théories dont nous avons résumé les grandes lignes, nous avons, en ce qui nous concerne, tenté simplement d'apporter de nouveaux faits expérimentaux par l'utilisation de techniques qui n'avaient pour ainsi dire pas encore été appliquées à l'étude de la réaction de FRIEDEL & CRAFTS ; mais nous nous sommes particulièrement efforcé, pour donner du poids à ce nouvel apport expérimental, de travailler dans des conditions aussi rigoureuses que possible.

CH A P I T R E II.

-----eeOee-----

PURIFICATION DES PRODUITS.

Lorsqu'on désire entreprendre l'étude du mécanisme d'une réaction chimique, il est absolument nécessaire de travailler sur des produits dont la purification, faite avec le plus grand soin, a été ensuite contrôlée de façon rigoureuse ; ceci peut présenter des difficultés plus ou moins grandes. Dans le cas de la réaction de FRIEDEL & CRAFTS, qui nous intéresse, notre effort principal s'est porté tout d'abord sur l'obtention d'un chlorure d'aluminium rigoureusement pur et anhydre ; nous avons ensuite purifié les différents composés organiques que nous désirions utiliser, en nous reportant aux méthodes et normes trouvées dans la littérature.

I - CHLORURE D'ALUMINIUM.

Nous avons cherché à éliminer du chlorure d'aluminium d'abord ses impuretés métalliques, et ensuite l'acide chlorhydrique et l'eau que ce produit, très hygroscopique, était susceptible de retenir.

Dans son ouvrage (I) C.A. THOMAS (p. 73) fait la remarque suivante : "on peut se demander si quelqu'un a pu préparer du chlorure d'aluminium à l'état complètement anhydre. Dans ce laboratoire nous avons fait des efforts répétés pour préparer du chlorure d'aluminium rigoureusement anhydre, mais sans succès".

De nombreux travaux furent entrepris pour l'obtention de chlorure d'aluminium, du point de vue industriel tout particulièrement (C.A. THOMAS (I) p. 779-80), et on peut consulter à ce sujet un certain nombre de brevets.

Peu d'auteurs cependant, s'intéressant spécialement à l'étude du mécanisme de la réaction de FRIEDEL & CRAFTS, insistent sur l'obtention d'un chlorure d'aluminium anhydre, en précisant les techniques utilisées et les résultats obtenus. Toutefois, nous citerons les publications de DOLGOV et ses collaborateurs (28), qui utilisent la méthode de RADZIVANOVSKII (29), c'est-à-dire l'action de l'acide chlorhydrique gazeux sur l'aluminium dans le benzène ; ainsi que les articles de ELEY & KING (30),

faisant réagir du chlore sur des tournures d'aluminium chauffées, et de DILKE, ELEY & FERRY (31), purifiant du chlorure d'aluminium, préparé précédemment, par sublimation.

Certains auteurs, travaillant sur des problèmes analogues au nôtre, avaient synthétisé le chlorure d'aluminium par action du chlore sur l'aluminium ; nous avons préféré partir d'un produit commercial.

Nous aurions pu utiliser des produits déjà purs, mais très onéreux et qui, d'autre part, auraient nécessité une purification sensiblement identique à celle que nous avons à faire sur des produits techniques ; ces produits sont en effet fréquemment livrés, enrobés dans une gaine d'alumine protectrice. Nous avons donc finalement fixé notre choix sur le chlorure d'aluminium technique fourni par la Société Prolabo.

Ce produit contient de 90 à 95 % de chlorure d'aluminium, de fortes teneurs en fer, et, comme autres impuretés métalliques, du silicium, du titane, du magnésium et du manganèse ; il fume à l'air, car il contient une certaine quantité d'humidité, donc d'alumine et d'acide chlorhydrique.

Le principe de notre purification a consisté à faire subir à ce produit : 1°/ une sublimation sous acide chlorhydrique gazeux et sec, 2°/ trois sublimations sous azote sec, 3°/ trois sublimations sous vide.

A. - Sublimation sous acide chlorhydrique gazeux et sec. (Fig.1)

L'appareil utilisé comporte trois parties :

- 1°/ - une cornue en verre Pyrex, qui pourra être chauffée à température contrôlée au moyen d'un four électrique ;
- 2°/ - une chambre de condensation,
- 3°/ - des purgeurs soit à acide chlorhydrique (potasse en pastilles), soit à humidité (anhydride phosphorique et acide sulfurique).

Avant emploi, l'appareil est desséché à l'étuve électrique, à 110° C, durant une vingtaine d'heures.

Nous introduisons dans la cornue un égal volume de chlorure d'aluminium technique et de poudre d'aluminium desséchée ; puis, l'appareil étant balayé par courant d'acide chlorhydrique gazeux et sec, nous portons la cornue à une température voisine de 200° C, c'est-à-dire supérieure à celle de

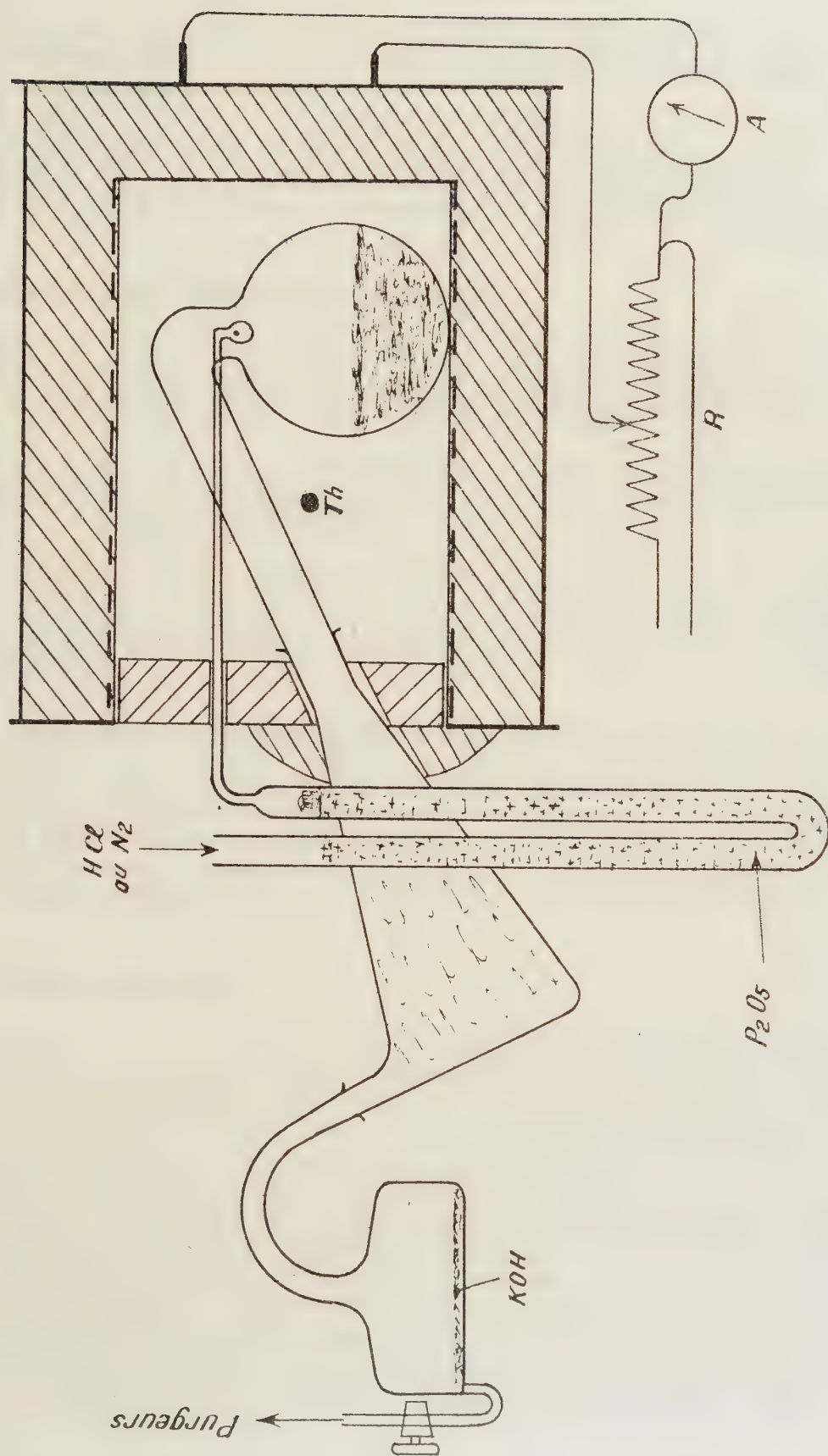


Fig. 1
Sublimation / $HCl(g)$ ou N_2

sublimation du chlorure d'aluminium ($177,8^{\circ}$). Le produit qui se sublime vient se condenser en une poudre cristalline blanche dans la chambre de condensation.

Le produit ainsi obtenu, déjà assez pur, est placé à l'abri de l'humidité dans des flacons préalablement soigneusement desséchés, puis conservé dans des dessiccateurs à anhydride phosphorique.

B. - Sublimations sous courant d'azote sec.

Nous utilisons le même appareil que précédemment ; mais nous supprimons le générateur d'acide chlorhydrique gazeux, et re- lions notre cornue à une bouteille d'azote sous pression.

Nous plaçons dans la cornue du chlorure d'aluminium, sublimé sous HCl, puis, après avoir établi un léger courant d'azote très sec, nous la chauffons vers 200° , comme ci-dessus.

Le produit ainsi sublimé sera directement repassé dans la cornue et sublimé à nouveau ; ceci trois fois de suite, afin d'éliminer totalement les traces d'acide chlorhydrique et les impuretés métalliques.

Le chlorure d'aluminium obtenu à la fin de ce premier cycle de sublimation est déjà extrêmement pur (sup. à 99,99 %) ; mais nous nous sommes rendu compte, comme nous le verrons au chapitre III, qu'il n'était pas encore rigoureusement anhydre, et ceci malgré toutes les précautions prises lors des manipulations pour éviter tout contact avec l'atmosphère extérieure, et l'utilisation de puissants purgeurs d'humidité.

C. - Sublimations sous vide.

L'appareil utilisé, en verre Pyrex, comporte deux parties (Fig. 2 et 3) : une première comportant trois récipients ayant la forme d'Erlenmeyers juxtaposés l'un à la suite de l'autre ; la seconde, faisant suite à la première, comprend un tube axial sur lequel viennent se greffer, de part et d'autre, grâce à des rodages normalisés, six petits flacons du type Erlenmeyer. Cette dernière partie sera, durant le fonctionnement, enchassée dans un four électrique fixe, et chauffé à température contrôlée, alors que la première pourra être chauffée progressivement par introduction dans un four électrique mobile. Tous les rodages et robinet de cet appareil sont graissés au graphite pur, seul produit convenable dans ce genre d'opération, les graisses, même celles aux silicones, venant souiller le chlorure d'aluminium lors des sublimations sous

vide. Nous relierons cet appareil à deux purgeurs, à potasse en pastilles et à alumine activée, puis à une pompe à vide, à double étage de palettes, capable de produire un vide inférieur au dixième de millimètre de mercure.

Avant utilisation, nous desséchons très rigoureusement cet appareil en le chauffant, durant plus de vingt heures, à une température voisine de 250°C , sous un vide de l'ordre de $1/10\text{ mm/Hg}$; ce traitement est destiné à éliminer l'eau adsorbée à la surface du Pyrex.

Pour opérer, nous introduisons, dans le premier des trois récipients, cités plus haut, du chlorure d'aluminium, provenant de la troisième sublimation sous azote sec, directement et à l'abri de l'humidité ambiante. Nous sublimons alors ce produit dans le récipient n° 2, refroidi par un courant d'eau, le récipient n° 1 étant enfermé dans le four mobile maintenu entre 180 et 200°C ; le récipient n° 3, chauffé par une résistance électrique, et la seconde partie de l'appareil, enchassé dans le four fixe, sont maintenus à une température voisine de 250°C .

Lorsque tout le chlorure d'aluminium est passé, par sublimation, dans le récipient n° 2, nous avançons le four mobile afin de porter celui-ci à une température de l'ordre de 200°C , et recueillons alors le produit, qui se sublime, dans le récipient n° 3, refroidi par un courant d'eau.

Une fois le chlorure d'aluminium ainsi amené dans le récipient n° 3, nous le sublimons dans les six petits flacons, correspondant à la deuxième partie de l'appareil. Pour ceci, nous supprimons les postes de chauffage à gaz qui les maintenaient à une température de l'ordre de 250°C , minimum, et les refroidissons par un courant d'eau. Nous fermons alors le robinet à clef "C", séparant ainsi l'appareil du système producteur de vide, et chauffons le récipient n° 3 en avançant à nouveau le four mobile jusqu'au contact du four fixe. Le chlorure d'aluminium vient alors se condenser dans les six petits flacons, seuls points froids de tout le système (Fig. 3).

Une fois cette opération terminée, nous remettons l'appareil en liaison avec la source de vide et le laissons refroidir, en le sortant des fours. L'appareil refroidi, nous cassons, avec de grandes précautions, le vide, en y introduisant de l'azote, provenant d'une bouteille d'azote comprimé, soigneusement desséché sur une série de purgeurs d'humidité (P_2O_5 , H_2SO_4 et alumine activée).

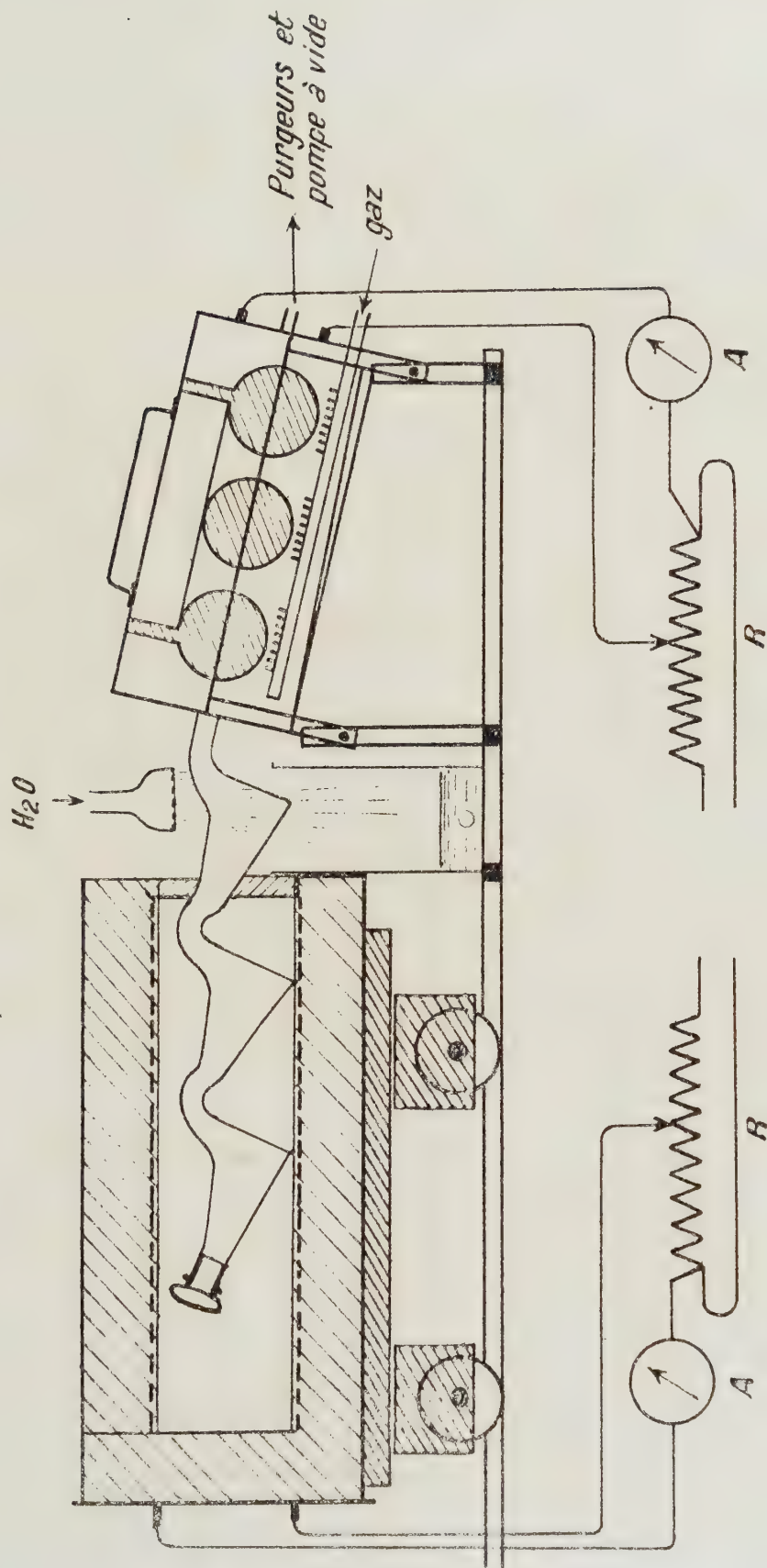


Fig. 2
 Sublimation / vide - (profil) - Echelle : 1/6,6
 (2^{ème} sublimation)

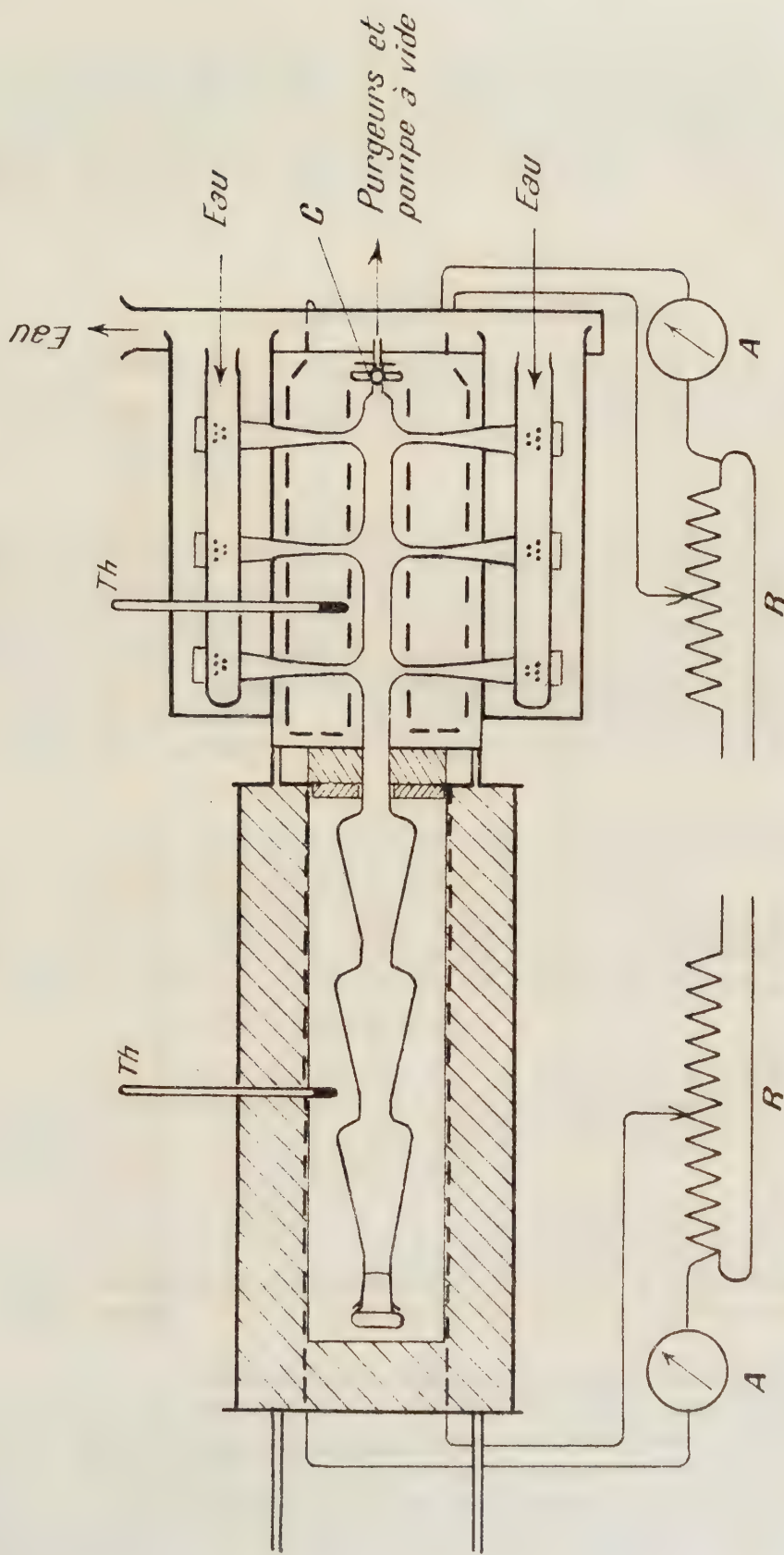


Fig.3
 Sublimation / vide - (dessus) - Echelle : 1/6,6
 (3^{ème} sublimation)

Le produit ainsi obtenu, qui sera immédiatement utilisé dans les flacons mêmes où il a été recueilli, n'est guère plus pur spectroscopiquement, qu'à la fin du premier cycle de sublimation sous azote sec ; mais, par contre, il est incontestablement beaucoup plus, si ce n'est totalement, anhydre.

II - PRODUITS ORGANIQUES.

Au cours de notre travail nous avons utilisé, d'une part des halogénures d'alcoyles, plus particulièrement les bromures d'éthyle et de propyle normal, et d'autre part, un hydrocarbure aromatique : le benzène.

Toutes les opérations de purification furent exécutées dans des colonnes à distiller, totalement en verre Pyrex, du type Gadaskin, ayant une puissance comprise entre 5 et 10 plateaux théoriques. Il ne nous était pas nécessaire, en effet, d'utiliser des colonnes très puissantes, car nous avons fait appel à des composés que nous avons pu facilement trouver soit purs, soit purissimes, dans le commerce. Ces appareils étaient donc constitués des parties suivantes, reliées entre elles par des rodages normalisés :

1°/ des ballons de 500 cm³, 1000 cm³ ou 2000 cm³, munis ou non de tubulures latérales pour thermomètres,

2°/ une colonne type Gadaskin, à remplissage, soit d'anneaux en Pyrex, soit de spirales de Pyrex, soigneusement calorifugée par du papier d'argent et du coton de verre,

3°/ un réfrigérant droit,

4°/ un séparateur de 300 à 500 cm³, gradué de 50 en 50 cm³, possédant latéralement un robinet permettant de placer l'appareil en relation avec l'atmosphère extérieure par l'intermédiaire d'un purgeur à actigel en forme d'U,

5°/ une burette de 15 cm³, à écoulement total, munie à sa partie inférieure d'un rodage normalisé, s'adaptant à ceux des flacons de récupération finale du chlorure d'aluminium par sublimation sous vide.

Dans le travail qui nous intéresse la difficulté ne consistait pas en l'obtention de produits purs, facilement accessibles, mais rigoureusement anhydres, malgré leur très faible hygroscopticité. Pour ceci, nous n'avons jamais utilisé que des produits provenant de fractions de coeur fraîchement distillées (moins de quelques heures) ; d'autre part, nos appareils étaient toujours maintenus protégés de l'humidité extérieure par des purgeurs à actigel.

A. - Halogénures d'alcoyles.

Nous avons purifié des bromures d'éthyle et de propyle, ainsi que^{du} dichloréthane, en partant de produits purs "Prolabo" et en suivant les indications données par TIMMERMANS (32). Nous les faisons bouillir, durant trois à quatre heures, à reflux sur anhydride phosphorique, afin d'éliminer les alcools correspondants ; ce traitement avait, de plus, l'avantage de dessécher rigoureusement ces produits. Nous opérons ensuite une rectification et réservons la fraction de coeur pour nos essais. Nous indiquerons plus loin les critères de pureté de ces produits.

B. - Hydrocarbures aromatiques.

Benzène : Nous avons utilisé un produit purissime, livré par la Société MERCK, garanti exempt de thiophène. Nous l'avons fait bouillir à reflux sur anhydride phosphorique durant trois à quatre heures, et avons recueilli le produit de distillation sur sodium filé ; nous distillons à nouveau ce benzène sur sodium filé, et utilisons uniquement les fractions de coeur.

III - CRITERES DE PURETE.

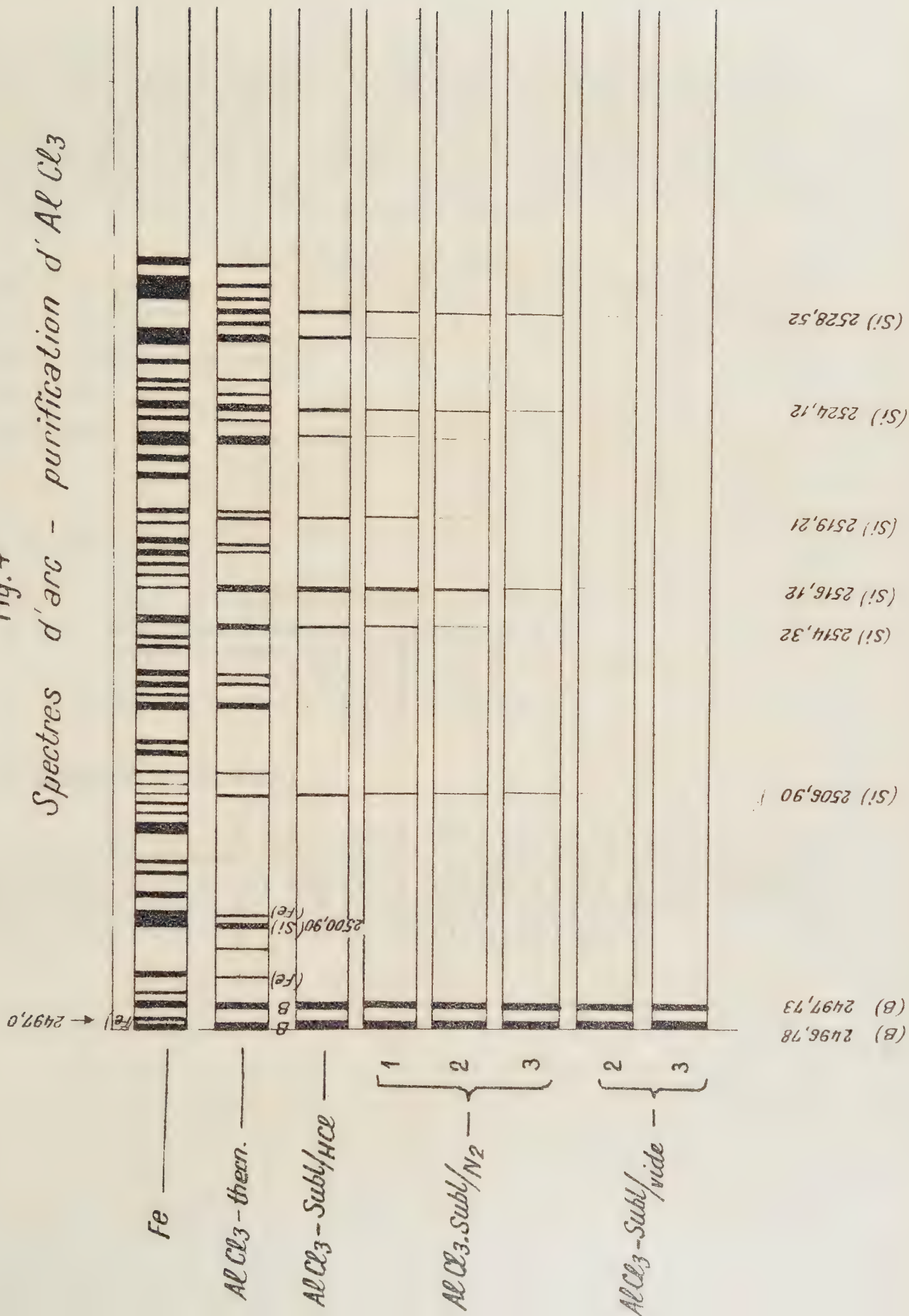
A. - Chlorure d'aluminium.

Nous avons suivi et contrôlé la purification de ce produit en soumettant à l'analyse spectrographique d'arc (Fig.4), entre 2470 et 3600 Å, sur électrode de graphite pur (les spectres des électrodes ayant été préalablement déterminés), les produits et résidus obtenus aux différents étages de leur purification. Nos résultats sont consignés dans le Tableau I ; nous y voyons l'analyse du chlorure d'aluminium technique de départ, puis celles des sublimats, obtenus sous HCl et sous N₂ ; enfin, de ceux purifiés sous vide, aux dernier et avant-dernier étages.

Signalons ici que le chlorure d'aluminium extrêmement pur, ainsi obtenu, se présente sous la forme de cristaux parfaitement blancs, et plus ou moins brillants et translucides en fonction de leur vitesse de condensation après sublimation.

Les analyses des résidus, obtenus aux différents étages de sublimation sous azote ou sous vide, contiennent de l'aluminium et des traces, plus ou moins importantes, de Si, Fe, Mg, et Ti ; nous avons donc affaire à de l'alumine contenant des impuretés métalliques. Il nous faut de plus noter que, d'un étage à l'autre, ces résidus sont de plus en plus faibles, pour devenir inexistants aux derniers ; d'autre part, leur couleur

Fig. 4
Spectres d'arc - purification d' $AlCl_3$



primitivement gris-fer devient rapidement d'un blanc laiteux ; enfin, leur aspect physique, cotonneux, est très caractéristique. Ces dernières observations concordent parfaitement avec nos résultats analytiques, ce qui nous permet bien de conclure que nous devons être en présence d'alumine, produite par hydrolyse du chlorure d'aluminium non encore totalement anhydre, sauf, très probablement, aux tout derniers stades.

T A B L E A U I.

Produits	Fe	Si	Ti	Mg	Mn
AlCl ₃ technique Prolabo	++	+	+	+	+
AlCl ₃ subl./HCl(g)	T	T	O	O	O
AlCl ₃ subl./N ₂ (1)	T T	T T	T T	O	O
(2)	O	T T	O	O	O
(3)	O	T T	O	O	O
AlCl ₃ subl./vide (2)	O	O	O	O	O
(3)	O	O	O	O	O

N.B. : ++ très fortes teneurs : plusieurs %
 + fortes teneurs q.q. 0/00 à 1 %
 T traces : q.q. 0/000 à 1 0/00
 T T faibles traces : inf. à 1 0/000.

B. - Produits organiques.

Dans le tableau II nous avons groupé les résultats des constantes physiques que nous avons déterminées sur nos produits organiques purifiés, et les avons comparées avec celles données dans la littérature et tout spécialement par TIMMERMANS : Bureau International des étalons physico-chimiques (32).

T A B L E A U II.

Produits		P.E. 760	Densité	Indice de réfraction
C_2H_5Br	(Littérature)	38,4°	$d_{25}^4 = 1,45047$	$n_{25}^D = 1,42200$
	(Trouvé)	38,3°	$d_{25}^4 = 1,4484$	$n_{25}^D = 1,4217$
C_3H_7Br	(Littérature)	71,0°	$d_{25}^4 = 1,34305$	$n_{25}^D = 1,43175$
	(Trouvé)	70,9°	$d_{25}^4 = 1,3440$	$n_{25}^D = 1,4319$
$C_2H_4Cl_2$	(Littérature)	83,5°	$d_{20}^4 = 1,25280$	$n_{20}^D = 1,44504$
	(Trouvé)	83,5°	$d_{20}^4 = 1,2522$	$n_{20}^D = 1,4448$
C_6H_6	(Littérature)	80,1°	$d_{25}^4 = 0,87344$	$n_{25}^D = 1,49809$
	(Trouvé)	80,0°	$d_{25}^4 = 0,8730$	$n_{25}^D = 1,4977$

C H A P I T R E I I I .

-----ooOoo-----

ACTION DU CHLORURE D'ALUMINIUM SUR LES HALOGENURES D'ALCOYLES.

Afin d'obtenir des renseignements aussi complets que possible sur les individualités pouvant se former dans l'action du chlorure d'aluminium sur les halogénures d'alcoyles, nous avons fait appel à trois techniques extrêmement différentes et peu utilisées jusqu'alors pour l'étude des étapes d'une réaction de synthèse du type FRIEDEL & CRAFTS. Ce sont :

1^o/ - l'examen des spectres d'absorption des solutions dans le visible, l'ultra-violet et l'infra-rouge,

2^o/ - l'analyse des produits gazeux prenant naissance au cours de ces réactions,

3^o/ - l'étude des effets thermiques accompagnant ces phénomènes.

I - ETUDE SPECTROGRAPHIQUE.

Comme nous l'avons rappelé au chapitre I, à part le travail de KORSHAK & LEBEDEF (16) qui obtiennent des résultats assez peu probants et, comme nous le verrons, différents des nôtres, aucune étude de ce type n'est mentionnée dans la littérature.

Comme nous disposons de réactifs très purs, nous pouvions espérer obtenir, par l'étude des spectres d'absorption dans le visible et l'ultra-violet, des renseignements précieux sur la formation des complexes si souvent admis comme termes intermédiaires. Nous pouvions, en outre, utiliser cette technique sensible, pour examiner la vitesse de formation de ces complexes, ainsi que l'influence éventuelle de tiers composants ajoutés intentionnellement au milieu : les hydracides et les traces d'eau. Il était, de plus, intéressant de compléter ces déterminations dans le visible et l'ultra-violet par un examen des spectres infra-rouges, pouvant conduire à des résultats plus précis sur la nature des individualités formées.

A. - SPECTRES D'ABSORPTION DANS LE VISIBLE ET L'ULTRA-VIOLET.

1) Mode opératoire :

Nous avons utilisé un spectrophotomètre BECKMAN D.U., avec lequel nous avons toujours effectué nos mesures en valeur absolue, en prenant pour référence une lame de quartz possédant une absorption égale à celle de nos cuves, qui avaient des épaisseurs soit de 1,001 cm., soit de 0,007 cm.. De plus, nos mesures furent faites à température contrôlée (20° C), grâce à un "thermospacer" adapté au spectrophotomètre, et nos solutions étaient maintenues, au cours de leur évolution, dans un dessiccateur à actigel placé dans un thermostat réglé, de même, à 20° C.

2) Spectres d'absorption :

a) AlCl_3 dans l'eau.

Les seuls renseignements que l'on trouve, concernant les spectres d'absorption du chlorure d'aluminium en solution, sont les études de CRYMBLE (33bis) et GETMAN (33) qui ont opéré sur des solutions aqueuses. Ils constatèrent que ces solutions possèdent une faible absorption sélective dont la tête de bande serait située au voisinage de 2730 Å, cela pour des solutions très concentrées (120 g/l.) et sous 4 cm. d'épaisseur. Nous avons nous-même repris cette étude, en travaillant avec des solutions préparées avec du chlorure d'aluminium sublimé trois fois sous azote et de l'eau tridistillée. Nous avons préparé des solutions de concentrations, soit identiques à celles utilisées par GETMAN, soit très inférieure et correspondant sensiblement à celles que nous utiliserions au cours de nos travaux sur les halogénures d'alcoyles ; nos observations, d'autre part, furent faites sous une épaisseur de 1 cm. Nous n'avons pu observer aucune absorption sélective vers 2730 Å, mais une très faible bande, ayant son sommet vers 2550 Å et ne modifiant qu'à peine la décroissance de l'absorption générale, déjà très faible sous cette longueur d'onde et nulle dès 2800 Å. De telles observations ne purent être faites qu'avec des solutions fortement concentrées. De plus, conformément aux observations de GETMAN, nous avons trouvé qu'une solution d'acide chlorhydrique donne une bande sélective extrêmement faible pour sensiblement la même longueur d'onde que celle obtenue avec le chlorure d'aluminium, avec toutefois une absorption générale très inférieure. Contrairement à GETMAN, nous pensons que la faible bande, obtenue pour les solutions aqueuses de chlorure d'aluminium, est due à la présence

d'ions chlorure, provenant de l'hydrolyse du chlorure d'aluminium; ceci pourrait expliquer les constatations de GETLIAN sur le fait que, pour les solutions aqueuses de chlorure d'aluminium, cette bande sélective ne suit pas la loi de BEER. En effet, la présence de traces d'alumine provoque une forte augmentation de l'absorption générale, à cette longueur d'onde.

En conclusion, nous pouvons estimer que le chlorure d'aluminium ne possède qu'une absorption négligeable, en lumière ultra-violette, qui ne pourra pas perturber nos résultats ultérieurs.

b) AlCl_3 dans le dichloréthane symétrique.

Nous avons tout d'abord tracé le spectre U.V. du dichloréthane I-2 sous différentes épaisseurs. Comme le montre la figure 5a, ce spectre est extrêmement simple et ne possède aucune bande caractéristique ; son absorption croît rapidement au-dessous de 2500 Å pour devenir infinie vers 2150 Å, sous 0,007 cm. ; (sous 1 cm., l'absorption est totale dès 2600 Å).

Pour étudier ensuite les solutions de AlCl_3 dans le dichloréthane, nous avons introduit dans les flacons, où nous avons recueilli le chlorure d'aluminium en fin de sublimation sous vide, une certaine quantité (10 à 20 cm³) de dichloréthane fraîchement distillé, en évitant tout contact avec l'humidité extérieure par création d'un courant d'azote sec, puis ces solutions furent conservées soigneusement bouchées. Dès la mise en contact du chlorure d'aluminium avec le dichloréthane il ne se passe aucun phénomène observable ; le chlorure d'aluminium ne se dissout pas, la solution reste incolore et le spectre d'absorption du dichloréthane n'est pas modifié.

Nous avons laissé ces solutions évoluer à l'obscurité et à 20° C durant plusieurs jours. Certaines demeurent rigoureusement incolores et nous n'avons pu y déceler que des traces de chlorure d'aluminium dissous, par dosage colorimétrique à l'aluminon, dosage extrêmement sensible ; de plus, les spectres de ces solutions sont pratiquement les mêmes que celui du dichloréthane pur, ils n'accusent qu'une très faible absorption générale au-dessous de 5000 Å. D'autres solutions, par contre, se colorent en jaune clair, et, dans certains cas, cette coloration peut même évoluer vers l'orangé, puis l'orangé-brunâtre ; de telles solutions contiennent plus ou moins de chlorure d'aluminium dissous, jusqu'à quelques décigrammes par litre de dichloréthane. Leurs spectres d'absorption, dans l'ultra-violet et le visible, sont nettement différents de celui du dichloréthane I-2 pur ; comme le

chlorure d'aluminium ne possède pas de spectre d'absorption dans ce domaine, nous obtiendrons, en retranchant aux valeurs correspondantes à ces spectres celles propres au dichloréthane I-2 pur sous la même épaisseur, soit 0,007 cm., des spectres caractéristiques.

Comme nous le voyons d'après la figure 5b, ces spectres possèdent une forte bande dont le maximum se trouve entre 3350 et 3400 Å, une seconde de plus faible intensité, située plus loin dans l'ultra-violet vers 2400 Å ; enfin, une très faible bande dans le visible, ayant sa tête aux environs de 4300 Å. Il est donc indiscutable qu'une nouvelle individualité chimique a pris naissance lors de l'action du chlorure d'aluminium sur le dichloréthane I-2.

c) AlCl₃ dans les bromures d'alcoyles.

Nous avons tout d'abord étudié les spectres d'absorption des bromures d'éthyle et de propyle normal purs sous diverses épaisseurs ; pour ces deux corps, nous obtenons des spectres très sensiblement identiques. Comme pour le dichloréthane ces spectres ne possèdent aucune absorption sélective, et seule leur absorption générale croît très rapidement au-dessous de 2500 Å, pour devenir totale entre 2300 et 2400 Å sous 0,007 cm. (2800 et 2700 Å sous 1,001 cm. d'épaisseur).

Nous avons, de même que précédemment, ajouté le chlorure d'aluminium à ces liquides en prenant les plus grandes précautions pour éviter toute entrée d'humidité dans les flacons contenant le sel sublimé, en opérant sous un courant d'azote très sec ; puis ces solutions furent conservées à l'abri de la lumière et de l'humidité à 20° C. Nous connaissions, par pesées, la quantité de chlorure d'aluminium contenue dans les flacons et nous pouvions introduire, grâce aux burettes graduées placées à l'extrémité de nos colonnes à distiller, la quantité désirée, à 0,25 cm³ près, de composé organique ; il nous était donc facile de connaître avec précision les concentrations en chlorure d'aluminium de nos solutions. D'autre part, en fin de réaction, nous dosions le chlorure d'aluminium dissous, colorimétriquement, par la méthode à l'aluminon.

α) - Solutions de chlorure d'aluminium dans le bromure d'éthyle.

Au début, toutes ces solutions sont rigoureusement incolores, et leur spectre d'absorption est identique à celui du bromure d'éthyle pur. Le chlorure d'aluminium se dissout assez rapidement ; mais pour les solutions à fortes concentrations

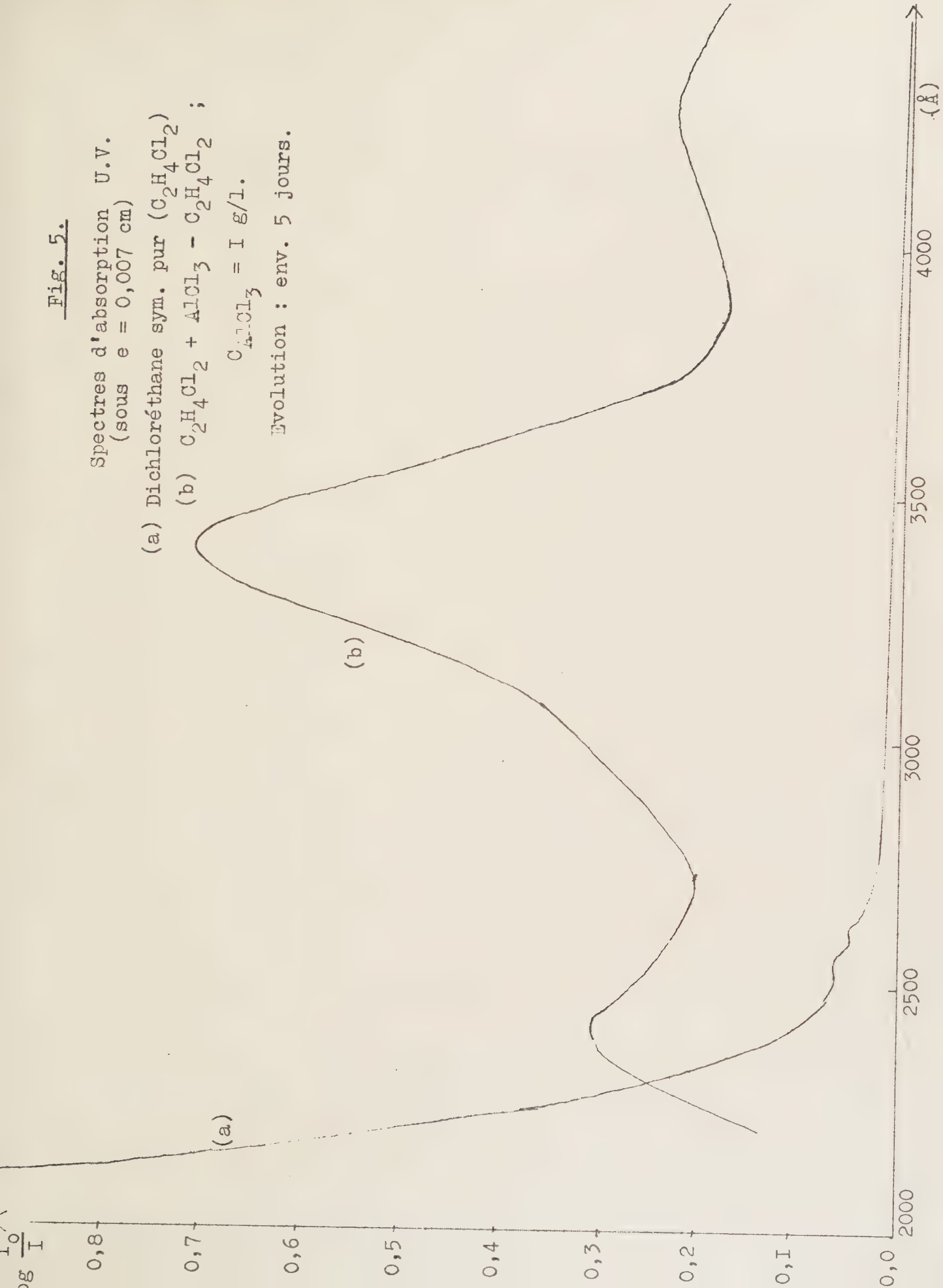
Fig. 5.

Spectres d'absorption U.V.
(sous $e = 0,007$ cm)

- (a) Dichloréthane sym. pur ($C_2H_4Cl_2$)
(b) $C_2H_4Cl_2 + AlCl_3 - C_2H_4Cl_2$;

$C_2H_4Cl_2 = 1$ g/l.

Evolution : env. 5 jours.



(plusieurs dizaines de grammes d' AlCl_3 par litre de bromure d'éthyle, et jusqu'à une centaine de grammes), la dissolution totale peut devenir assez longue, de l'ordre de quelques heures. Une coloration jaune pâle apparaît lentement, qui évoluera même vers l'orangé, pour les solutions les plus concentrées, en fonction du temps (plusieurs dizaines d'heures).

Le spectre caractéristique de telles solutions, une fois leur évolution, sinon terminée du moins fortement avancée (coloration nette), présente une importante bande d'absorption sélective dont le maximum est situé entre 3080 et 3100 Å ; de plus, cette bande est précédée, du côté de l'ultra-violet, d'un épaulement entre 2500 et 2600 Å. Ce spectre est donc très caractéristique de la formation d'une nouvelle individualité chimique (Fig. 6).

3) - Solutions de chlorure d'aluminium dans le bromure de propyle normal.

Dès la mise en contact du bromure de propyle et du chlorure d'aluminium, la solution se colore en jaune pâle, coloration qui, en se développant, évolue rapidement vers l'orangé, puis le brun foncé à reflets huileux. La dissolution du chlorure d'aluminium est très rapide ; comme nous le verrons par la suite, elle est exothermique et produit un dégagement gazeux assez important. Dans de telles conditions, nous n'avons opéré que sur des concentrations assez faibles, de l'ordre de quelques grammes par litre.

De telles solutions montrent, presque immédiatement, une forte modification spectrale et possèdent, alors, un spectre caractéristique se développant très rapidement en fonction du temps (Fig. 7). Ces spectres ressemblent très sensiblement à ceux obtenus précédemment pour les solutions dans le bromure d'éthyle ; nous retrouvons, en effet, une forte bande sélective dont le maximum est situé entre 3100 et 3150 Å, bande précédée d'un épaulement vers 2700 Å. Mais, pour de telles solutions, nous voyons apparaître, en outre, une très faible bande vers 4000 Å, que nous n'avions pas observée dans le cas précédent. Remarquons que les solutions réalisées avec le bromure de propyle normal sont infiniment plus colorées que celles avec le bromure d'éthyle, pour des concentrations même dix fois plus élevées.

Donc, ici aussi, nous voyons d'une façon très nette se développer une nouvelle individualité chimique, lorsque le chlorure d'aluminium agit sur le bromure de propyle normal.

Y) - Essai d'application de la loi de LAMBERT-BEER.

Nous avons recherché dans quelle mesure cette loi pouvait être appliquée aux solutions de chlorure d'aluminium dans le bromure d'éthyle ; il nous était difficile de le faire pour celles, même peu concentrées avec le bromure de propyle normal qui, après quelques heures d'évolution, deviennent totalement opaques à la lumière U.V., même sous 0,007 cm. d'épaisseur.

Les solutions dans C_2H_5Br évoluent assez lentement, aussi nous sommes nous fixé, pour cette étude, une période d'évolution assez prolongée : soixante-cinq heures. Selon la loi de BEER l'extinction $E = \log I_0/I$ est proportionnelle à l'extinction spécifique "K" de la substance analysée, à sa concentration en grammes par litre "C", et à l'épaisseur sous laquelle on fait les observations "d", soit :

$$\text{Log } \frac{I_0}{I} = K C d$$

Dans notre cas, nous opérons toujours sous la même épaisseur "d" = 0,007 cm., et nous connaissons la concentration en chlorure d'aluminium "C" des solutions étudiées ; d'autre part, comme nous l'avons vu (Fig. 6), à la longueur d'onde correspondant au sommet de la bande sélective, caractéristique de l'individualité chimique se formant lors de la réaction (3100 Å), l'absorption propre au chlorure d'aluminium et au bromure d'éthyle pur est pratiquement négligeable. Donc, l'extinction que nous mesurons au cours de nos essais, $\text{Log } I_0/I$, est celle propre à l'individualité chimique qui s'est développée par action du chlorure d'aluminium sur le bromure d'éthyle, et correspond à son extinction spécifique "K" qui, théoriquement, devrait être une constante.

Or, en nous reportant au tableau III et à la figure 8 qui lui correspond, nous voyons tout de suite que l'extinction n'est pas en fait, ici, une fonction linéaire de la concentration en chlorure d'aluminium.

Nous pouvions d'ailleurs nous attendre à ce que la loi de BEER ne s'applique pas dans notre cas ; en effet, KORTUM et SEILER (34) distinguent entre les déviations "réelles et apparentes" vis-à-vis de cette loi : une déviation apparente ayant lieu lorsque les matériaux absorbants participent à un équilibre dans la solution, tel que dissociation ou formation de complexe. Ils concluent, en constatant que "la loi de BOUGUER-BEER ne s'applique pas si l'on a :

Fig. 6.

Sectres d'absorption U.V.
(sous $e = 0,007$ cm)

(a) Bromure d'éthyle pur (C_2H_5Br)

(b) ($C_2H_5Br + AlCl_3$) - C_2H_5Br ;

$C_{AlCl_3} = 21,9$ g/l. (dosage à l'aluminon)

Evolution : env. 65 h.

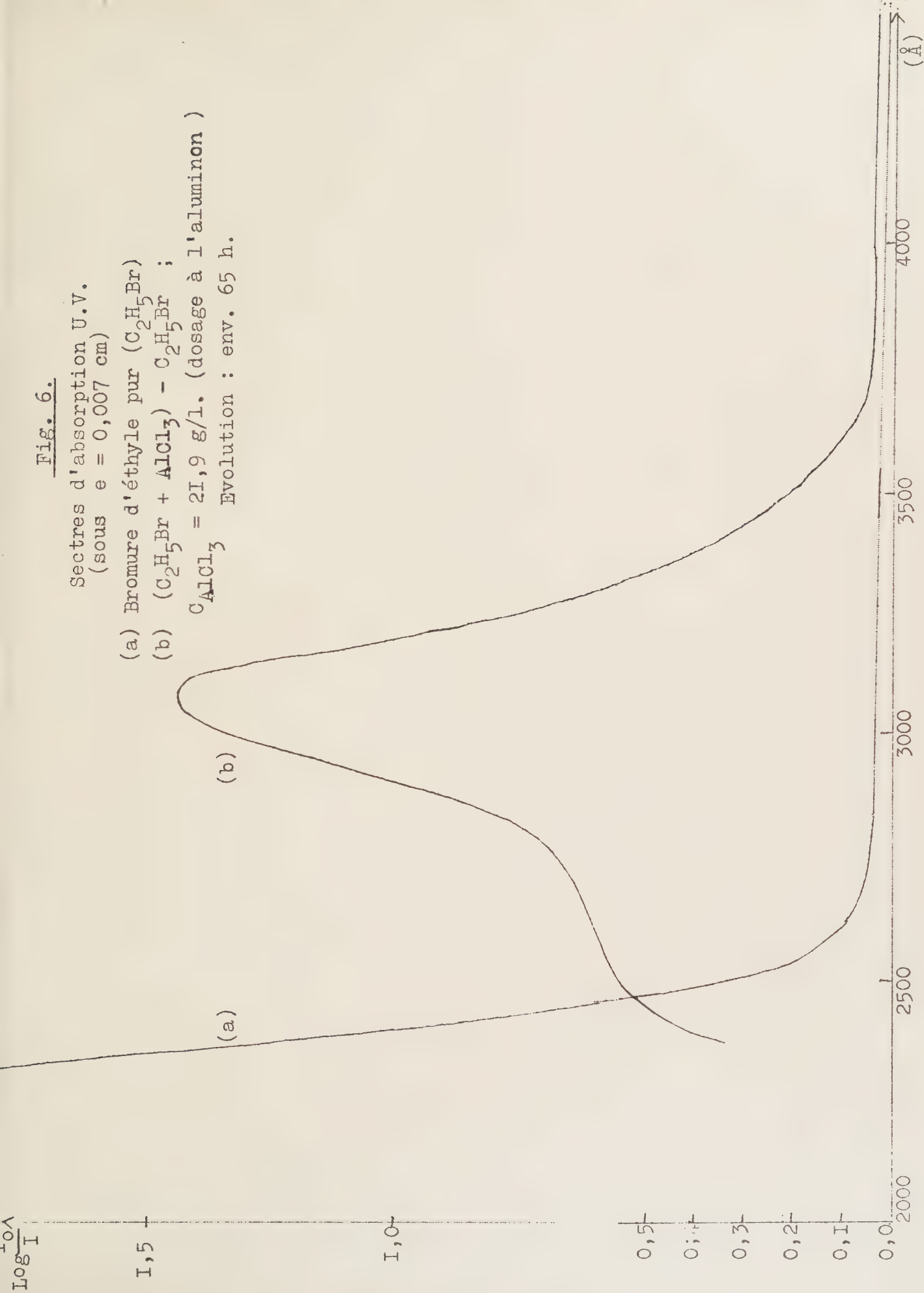


Fig. 7.

Spectres d'absorption U.V.
(sous $e = 0,007$ cm.)

(a) Bromure de propyle normal pur (C_3H_7Br)

(b) ($C_3H_7Br + AlCl_3$) - C_3H_7Br ;

$C_{AlCl_3} = 31,7$ g/l.

Evolution: env. 5 min.

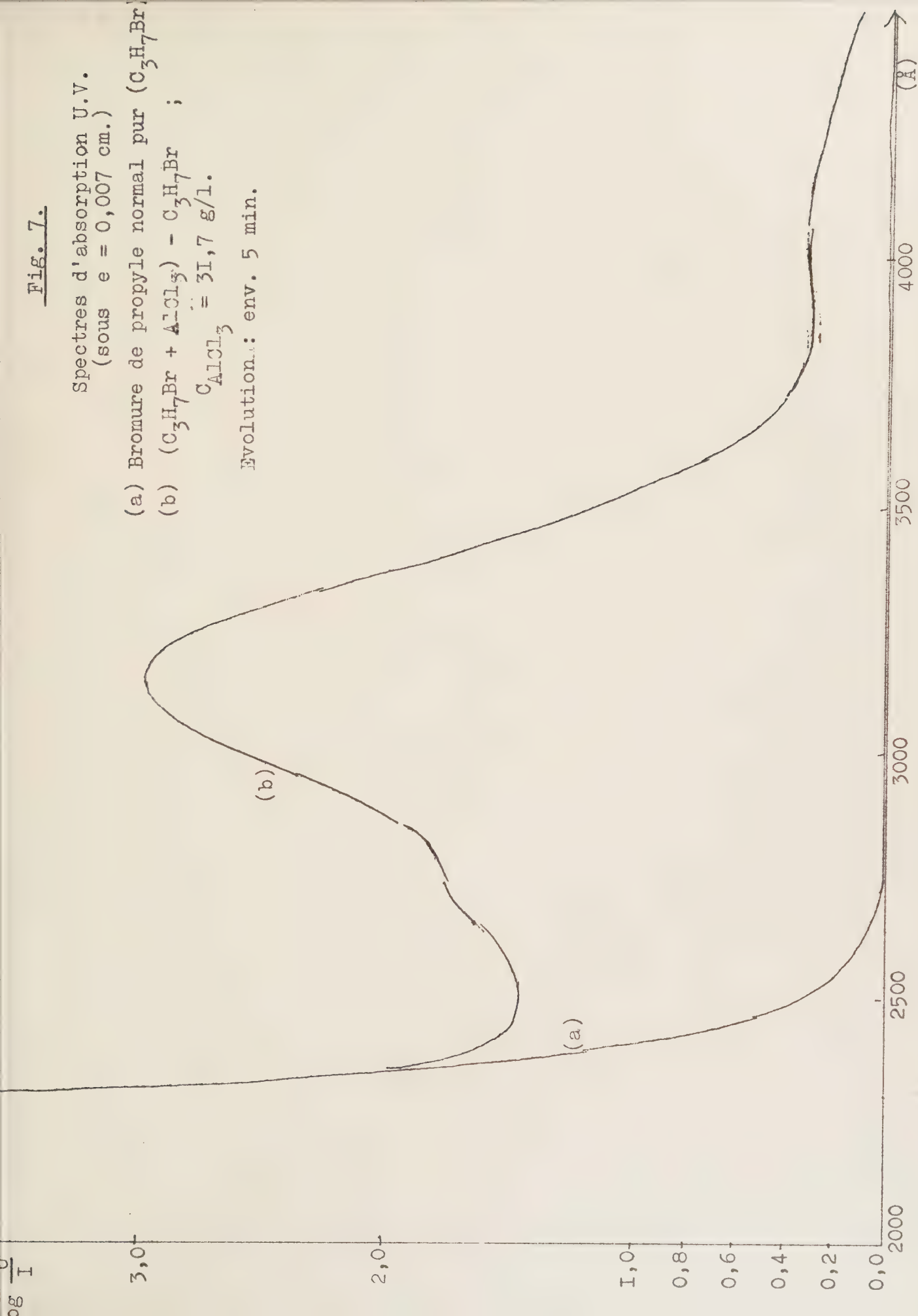


Fig. 8.

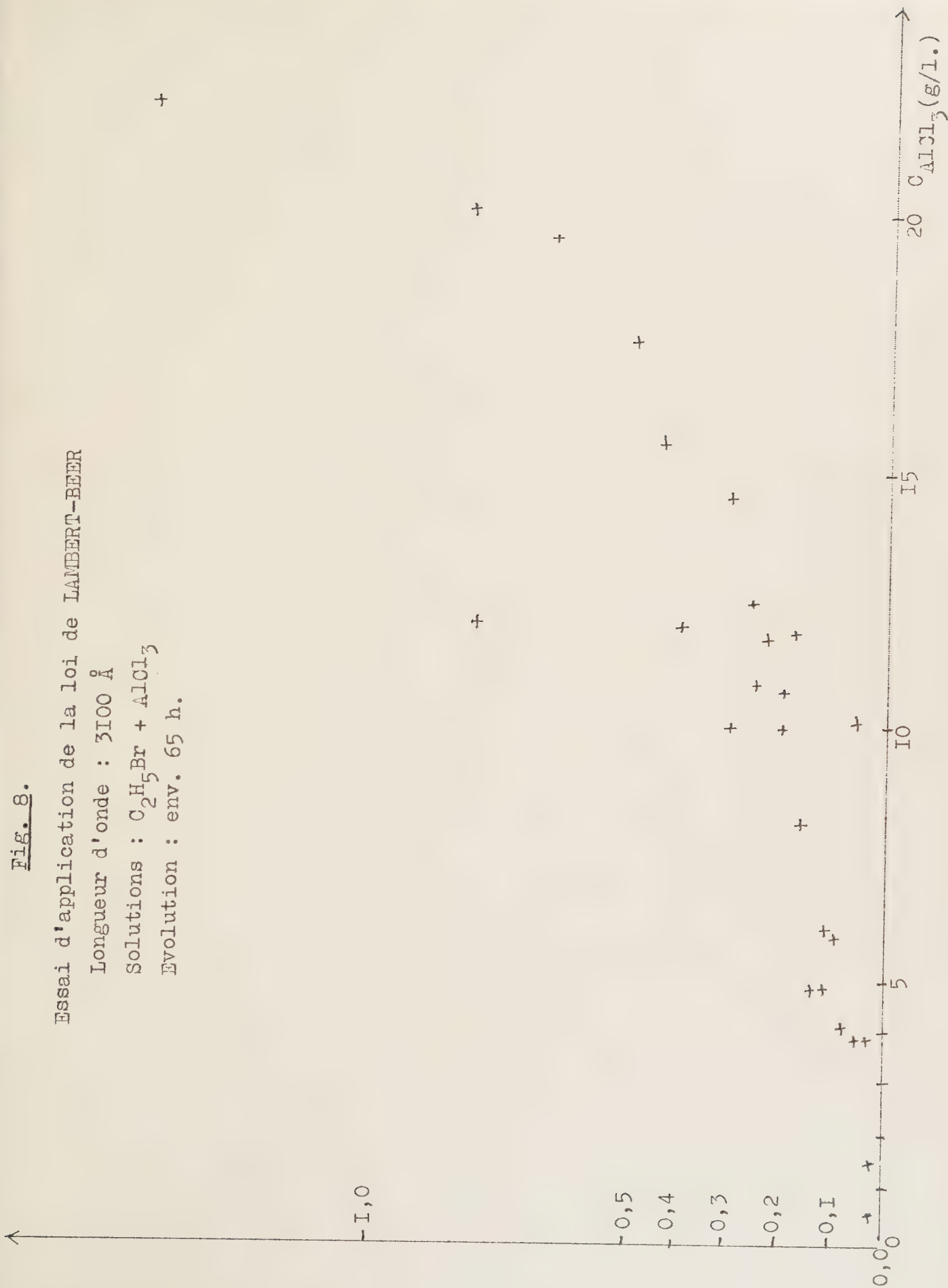
Essai d'application de la loi de LAMBERT-BEER

Longueur d'onde : 3100 Å

Solutions : $C_2H_5Br + AlCl_3$

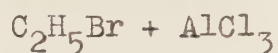
Evolution : env. 65 h.

+



- 1°/ une modification du degré de dissociation avec la concentration,
 2°/ un déplacement de l'équilibre,
 3°/ une modification des molécules absorbantes :
 a - l'une sur l'autre,
 b - avec des corps étrangers,
 4°/ si la lumière n'est pas monochromatique".

T A B L E A U I I I .



Corps purs et anhydres (avec ou sans N_2)

Solutions colorées.			Solutions non colorées.		
Fract. mol.	Concentration	Log I_0/I	Fract. mol.	Concentration	Log I_0/I
10^2	g/l.	3080 Å	10^2	g/l.	3080 Å
1,17	9,94	0,300	0,06	0,5	0,005
1,27	10,7	0,248	0,16	1,4	0,006
1,34	11,5	0,225	0,17	1,45	0,010
1,41	12,1	0,796	0,46	3,9	0,028
1,42	12,15	0,398	0,46	3,9	0,027
1,70	14,6	0,298	0,46	3,9	0,046
1,79	15,45	0,430	0,47	3,96	0,032
2,04	17,48	0,496	0,50	4,3	0,077
2,26	19,5	0,660	0,59	4,9	0,146
2,30	19,9	0,840	0,60	5,0	0,122
2,53	21,9	1,44	0,80	6,83	0,100
3,87	34,03	2,79	0,83	7,11	0,115
4,85	43,0	2,9	0,96	8,2	0,167
7,18	65,3	3	1,17	9,94	0,198
7,6	67,5	3,0	1,23	10,6	0,199
			1,32	11,3	0,060
			1,38	11,8	0,164
			1,44	12,4	0,256

N.B. - La coloration des solutions varie du jaune clair au jaune orangé.

- Les concentrations ont été obtenues par dosages colorimétriques.
- Toutes ces solutions avaient évolué pendant 65 heures environ.

Toutefois, si la loi de BEER ne s'appliquait pas ici, nous pouvions penser que nous aurions cependant une variation régulière de l'extinction en fonction de la concentration en chlorure d'aluminium ; or, nous constatons qu'il n'en est absolument rien, et que cette extinction ne suit aucune loi, du moins à première vue.

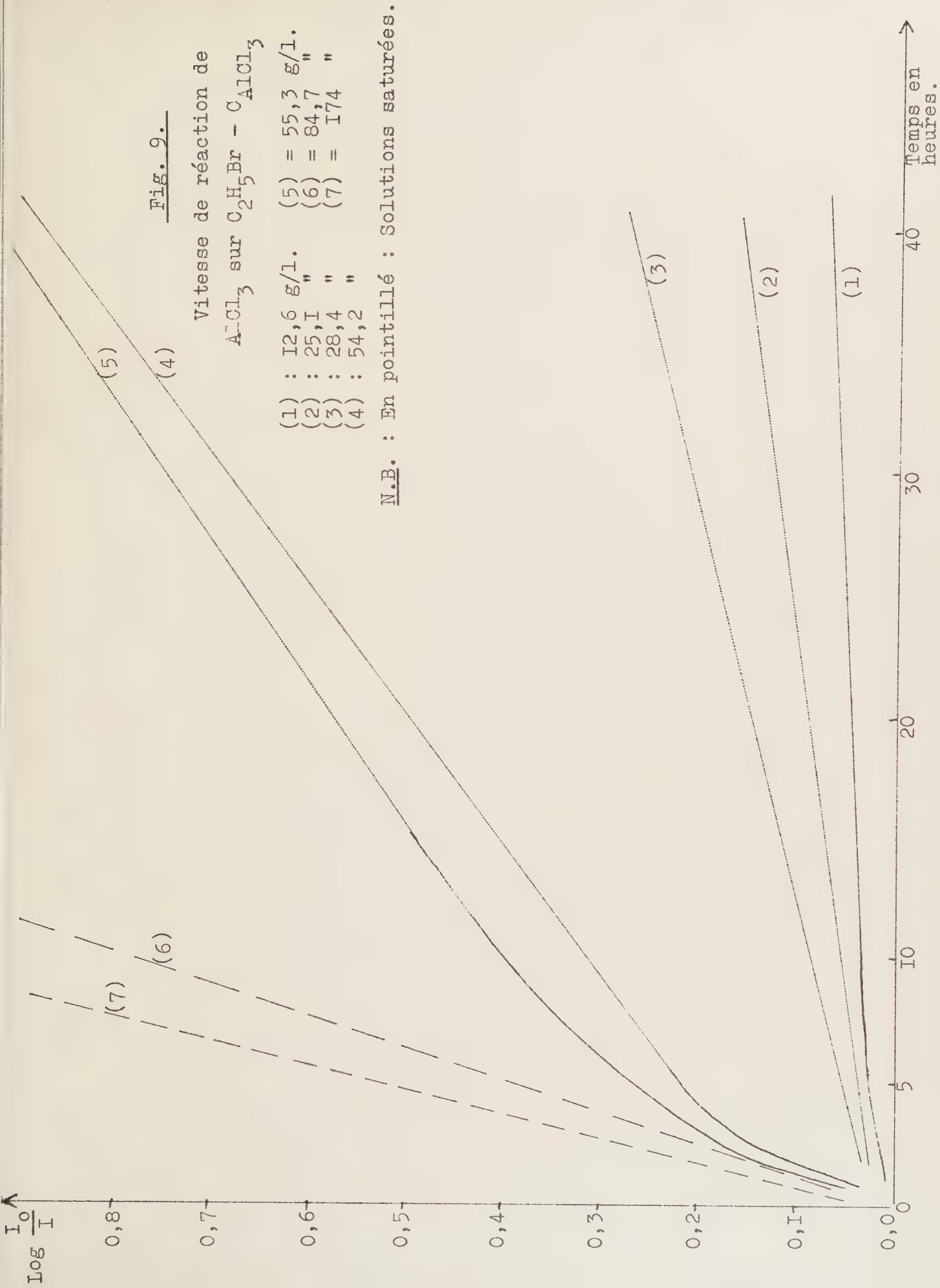
Il est donc très probable que la formation de l'individualité chimique, prenant naissance par action du chlorure d'aluminium sur l'halogénure d'alcyle, peut être fortement influencée par de très faibles traces d'un tiers constituant; nous reviendrons par la suite sur ce point, en étudiant l'influence des impuretés, traces d'eau et hydracides, sur les spectres d'absorption des solutions.

3) Vitesse de réaction de AlCl_3 sur $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$:

Sans avoir la prétention de faire une véritable étude cinétique de la formation du complexe, en raison même des causes d'irrégularité signalées dans le paragraphe précédent, nous avons tout de même cherché à obtenir quelques renseignements, d'ordre qualitatif, en étudiant l'évolution du spectre d'absorption en fonction du temps.

Nous nous sommes uniquement attaché à l'étude de la réaction du chlorure d'aluminium sur le bromure d'éthyle. En effet, le cas du dichloréthane, qui ne réagit et ne dissout que peu de chlorure d'aluminium, est peu intéressant ; signalons d'ailleurs ici que ce composé est fréquemment utilisé au cours des réactions de synthèse du type FRIEDEL & CRAFTS, non comme réactif, mais comme diluant, en raison de sa faible réactivité. D'autre part, bien que nous eussions désiré faire l'étude cinétique de formation du complexe chlorure d'aluminium-bromure de propyle normal, nous étions fortement gêné par le fait que très rapidement, comme nous l'avons signalé plus haut, ces solutions deviennent optiquement opaques à la lumière ultra-violette, même pour de faibles concentrations en chlorure d'aluminium ; de plus, le fort dégagement gazeux, provoqué au cours de cette réaction, rend les opérations spectrographiques très délicates. Comme nous allons le voir, enfin, les résultats de l'étude de la réaction du chlorure d'aluminium sur le bromure d'éthyle ne nous ont pas encouragé à répéter de telles expériences sur le bromure de propyle normal.

Nous avons opéré exactement comme pour l'étude spectrale précédente ; mais ici nous avons, à intervalle de temps réguliers, mesuré l'extinction de solutions de concentrations différentes, entre 2900 et 3300 Å. La valeur qui nous intéressait,



en fait, était celle correspondant à la tête de bande, soit 3100 Å environ. Si nous nous reportons au tableau IV et à la figure 9 qui lui correspond, nous voyons que, même après une centaine d'heures d'évolution, la réaction continue à se développer lentement, tout en tendant vers l'équilibre. Dans les courbes, les parties en pointillé sont relatives à des solutions saturées avec un excès de chlorure d'aluminium ; l'extinction de telles solutions est évidemment plus forte que pour les plus diluées, mais il semble que l'allure générale des courbes reste sensiblement la même.

T A B L E A U IV.

Vitesse de réaction de AlCl_3 su $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$.

N° des cour- bes	C_{AlCl_3} g/l.	Log I_0/I à = 3100 Å, aux temps :								
		1 h.	3 h.	5 h.	7 h.	11 h.	15 h.	19 h.	26 h.	40 h.
1	12,6	0,010	0,020	0,025	0,030	0,035	0,035	0,045	0,055	0,075
2	25,1	0,020	0,030	0,035	0,040	0,060	0,075	0,090	0,115	0,165
3	28,4	0,020	0,040	0,055	0,070	0,090	0,125	0,130	0,160	0,275
4	54,2	0,075	0,165	0,225	0,285	0,365	0,490	0,460	0,64	0,86
5	55,3	0,076	0,206	0,245	0,332	0,405	0,430	0,610	0,63	0,96
6(S)	84,7	0,085	0,205	0,352	0,490	0,870	0,88	1,12	1,35	2,5
7(S)	174	0,205	0,360	0,570	0,630	0,855	1,36		1,82	

(S) Saturation en AlCl_3 .

Comme nous pouvons nous en rendre compte, il est fort difficile de tirer des conclusions valables et intéressantes de tels résultats, si ce n'est que nous avons affaire à une réaction d'évolution très lente. De plus, bien que tous nos prélèvements furent opérés très rapidement et que nous ayons une légère surpression à l'intérieur de nos flacons, due à la présence des gaz se formant lors de cette réaction, il ne nous est pas permis de garantir, qu'au cours de ces manipulations, aucun contact avec l'humidité extérieure n'ait eu lieu, ceci pouvant modifier l'évolution de telles solutions et expliquer la dispersion des points. En conséquence, il ne nous paraît pas justifié de chercher à calculer un ordre de réaction sur de telles données.

4) Influence des tiers composants sur la formation et l'évolution des complexes chlorure d'aluminium-halogénures d'alcoyles.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, l'attention des chercheurs a été attirée, tout particulièrement depuis une dizaine d'années, sur le rôle que paraît jouer des tiers composants tels que l'eau ou les hydracides, dans la réaction de FRIEDEL & CRAFTS.

Nos propres résultats, et tout particulièrement ceux obtenus avec les bromures d'éthyle et de propyle, nous ont conduit à des conclusions identiques, à savoir : l'influence prépondérante d'un tiers corps dans la formation des complexes. Or, il est bien évident que seule l'eau, provenant de l'humidité qui aurait pu être adsorbée au cours des manipulations, soit par le chlorure d'aluminium, soit par les produits organiques, et l'acide chlorhydrique, produit par hydrolyse du chlorure d'aluminium, pouvaient intervenir ici. Nous avons donc été amené à conduire une étude systématique sur l'influence de l'eau et des hydracides, et tout spécialement dans le cas du chlorure d'aluminium avec le bromure d'éthyle.

Signalons, de plus, que nous avons vérifié que l'oxygène de l'air ne paraît jouer aucun rôle ; nous avons, en effet, effectué une série de solutions avec des produits et dans un milieu totalement purgé d'oxygène, sous azote rigoureusement pur. Les résultats de ces essais furent très sensiblement identiques à ceux obtenus en présence d'air.

a) Influence de l'eau :

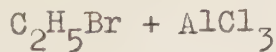
Nous avons pour cela opéré de la façon suivante : les petits flacons, où nous avons sublimé le chlorure d'aluminium sous vide, étaient placés dans une atmosphère saturée d'humidité à la température ambiante, et avons ainsi fait absorber par le chlorure d'aluminium une certaine quantité d'humidité, que nous avons pesée. Nous avons réalisé une série de solutions, à concentrations variables en chlorure d'aluminium et eau, et avons pu étudier leurs spectres d'absorption en fonction du temps.

Le phénomène le plus remarquable fut l'apparition, dès la mise en solution, d'une coloration jaune pâle, s'atténuant en fonction du temps ; cette coloration, en effet, correspond à la présence d'une faible bande d'absorption dont le sommet est situé à 3450 Å, et qui disparaît petit à petit au cours de l'évolution. Comme le montre la figure 10, la disparition de la bande à 3450 Å coïncide avec la formation de celle à 3100 Å.

Les solutions ainsi obtenues peuvent se colorer en jaune pâle après un temps plus ou moins long ; mais il est incontestable que la présence d'eau, en quantité plus ou moins importante, diminue fortement la formation du complexe, et peut même totalement l'empêcher pour des teneurs élevées, de l'ordre de quelques grammes pour 100 g d' AlCl_3 (Tableau V).

Fig. 10

Influence de l'eau

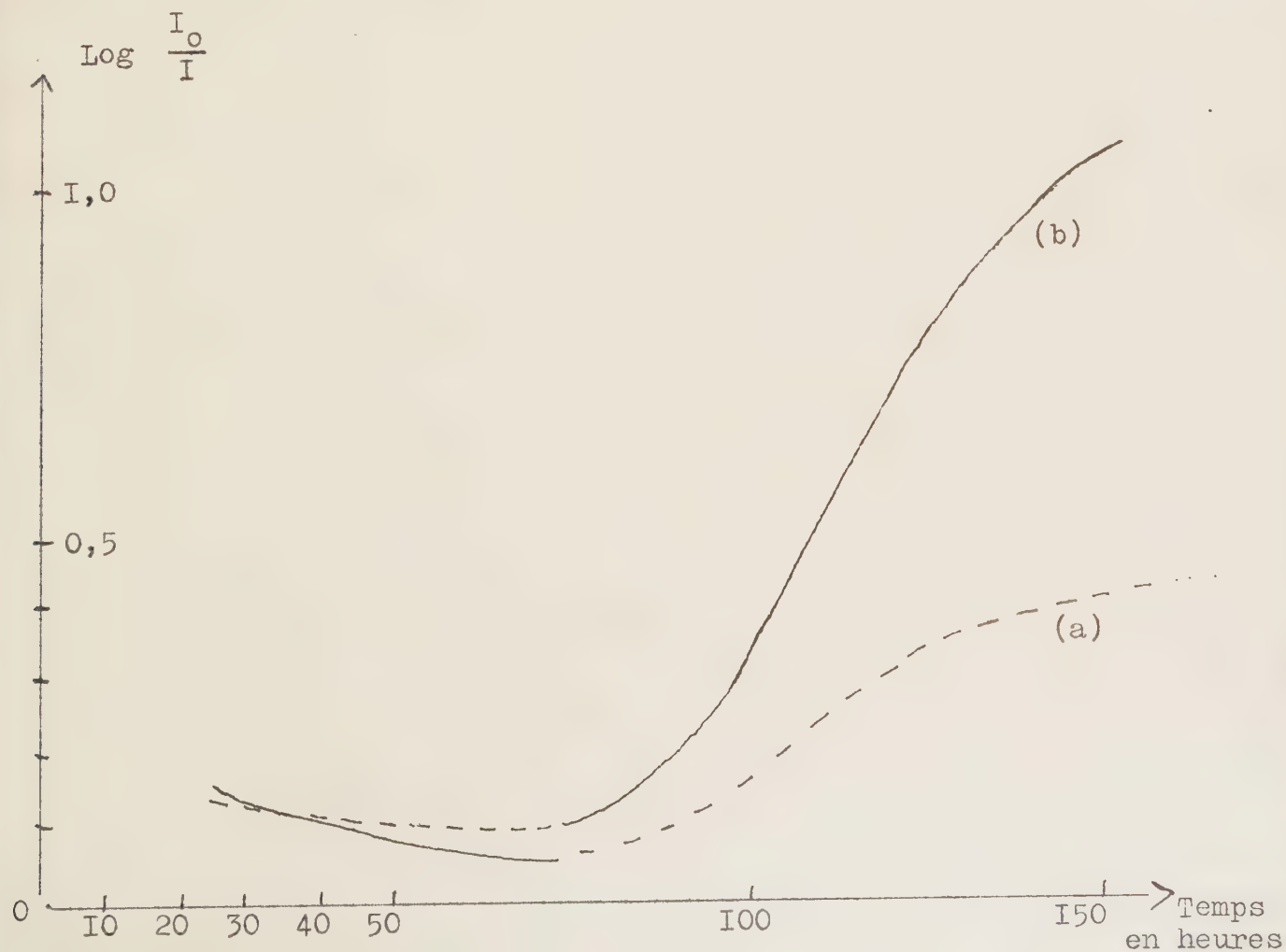
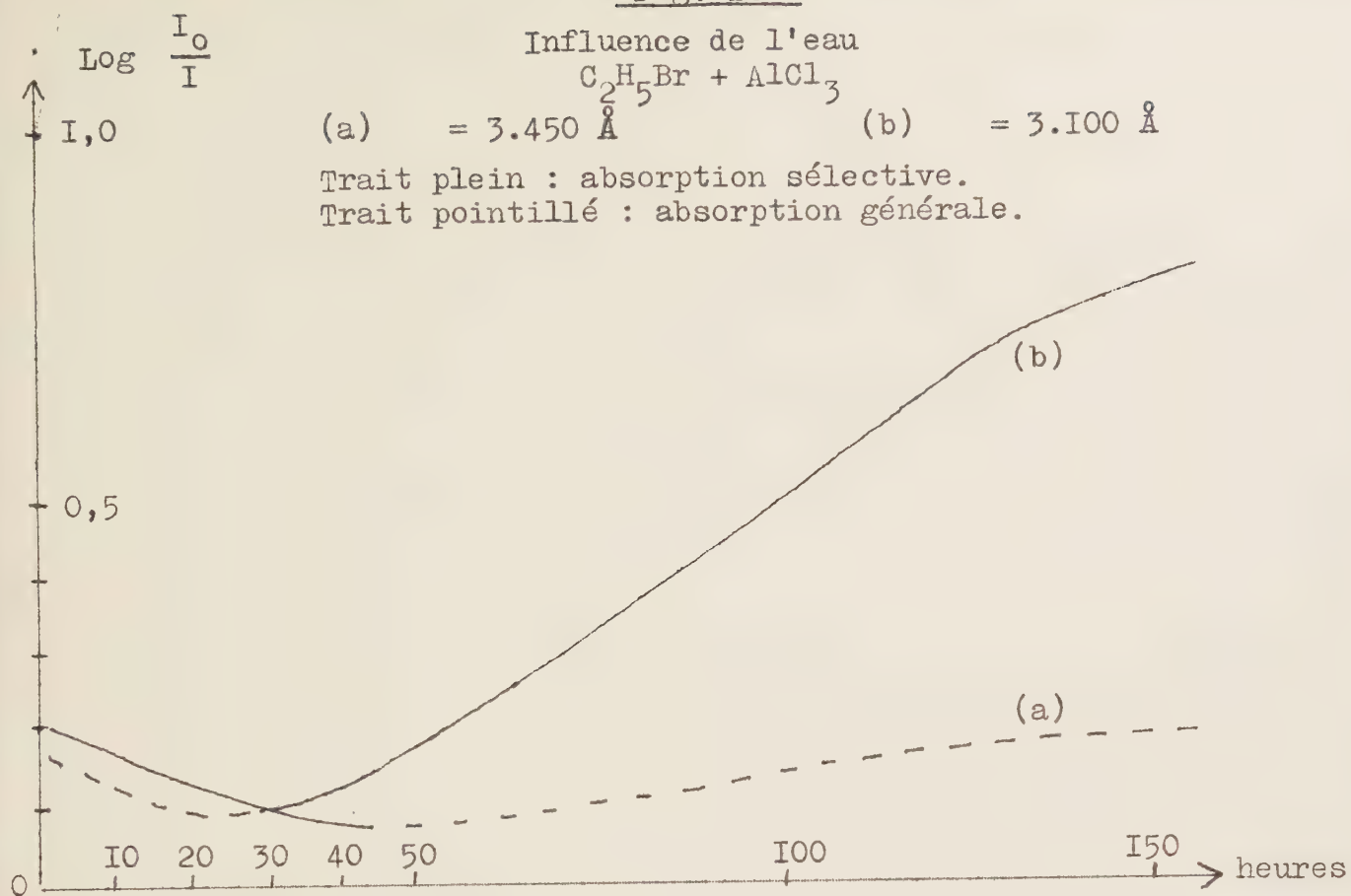


(a) = 3.450 Å

(b) = 3.100 Å

Trait plein : absorption sélective.

Trait pointillé : absorption générale.



T A B L E A U V.

Influence de l'eau sur les solutions $C_2H_5Br + AlCl_3$.

$\% H_2O/AlCl_3$	C_{AlCl_3} (g/l.)	$\log I_0/I$ $\lambda = 3100 \text{ \AA}$	e (cellule) (cm.)	Temps d'évolution (heures)
0,4	3,24	0,64	1,001	120
0,7	4,60	0,260	-	-
1,0	8,08	∞	-	-
1,2	4,85	0,370	-	-
2,0	5,75	0,77	-	-
10,0	3,78(s)	0,000	-	-
0,68	51,9	1,56	0,007	170
0,78	38,3	0,67	-	-
1,62	28,4	0,150	-	-
1,63	26,1	0,250	-	-
5,31	29,6	0,060	-	-
13,4	30,5	0,010	-	-

(S) Solution saturée.

Nous devrions donc être amené à conclure que l'eau est un inhibiteur de la réaction de FRIEDEL & CRAFTS ; mais il nous faut à nouveau insister sur le fait fondamental, que nous avons constaté et signalé au chapitre II : si nous réalisons nos solutions avec du chlorure d'aluminium fraîchement purifié par trois sublimations sous azote sec, nous obtenions, régulièrement, des réactions importantes, nous conduisant très rapidement, sinon instantanément, à des solutions fortement colorées. Ce fut d'ailleurs à cause de ce fait, que nous avons dû réaliser l'appareil à sublimation sous vide qui nous permit d'obtenir, systématiquement, des solutions incolores avec le bromure d'éthyle et très nettement moins colorées avec le bromure de propyle normal.

D'autre part, dans le cas du dichloréthane I-2-, nous avons constaté que la présence d'eau rétrograde plus ou moins totalement la formation du complexe, et de même, enfin, pour le bromure de propyle normal qui semble d'ailleurs beaucoup moins sensible à la présence de ce tiers constituant.

b) Influence des hydracides.

Ainsi que nous l'exposerons plus loin, la réaction du chlorure d'aluminium sur les bromures d'alcoyles est accompagnée d'un dégagement des hydracides, HBr et HCl, en proportions variables suivant les conditions expérimentales.

D'autre part, nous avons vu au chapitre I que de nombreux chercheurs ont essayé de prouver l'existence d'un acide de formule $HAlCl_4$ qui, à leur avis, interviendrait dans les réactions du type FRIEDEL & CRAFTS ; mais leurs résultats sont, dans l'ensemble, assez décevants et même infirmés.

C'est pour cela, que nous avons systématiquement étudié l'influence des acides chlorhydrique et bromhydrique sur la formation et l'évolution des complexes, prenant naissance par action du chlorure d'aluminium sur les halogénures d'alcoyles.

α) Cas du bromure d'éthyle.

Nous avons opéré de la façon suivante : avant de réaliser la mise en solution, nous faisons barboter un courant d'hydracide gazeux et sec dans le bromure d'éthyle. Les solutions, effectuées en présence de faibles teneurs en hydracides, ne montrant aucune différence avec les solutions de bromure d'éthyle pur, nous avons dû travailler sur des solutions saturées. Nous avons, d'autre part, dosé l'acidité de telles solutions par une liqueur titrée de soude, en présence de rouge de méthyle, et avons trouvé régulièrement environ 0,2 mole d'HCl par litre de bromure d'éthyle, et 0,1 mole pour l'acide bromhydrique. Nous avons, de plus, préparé des solutions contenant les deux hydracides.

Sur de telles solutions, nous n'avons pu observer aucune modification du spectre d'absorption du complexe se formant. Toutefois, si nous rapprochons le tableau VI du tableau III, correspondant aux solutions obtenues avec du bromure d'éthyle pur, nous constatons, comme le montre la figure 11, que la présence d'acide chlorhydrique, par exemple, produit une diminution systématique de l'extinction des solutions, quoique peu importante. Nous obtenons des résultats sensiblement similaires pour les solutions réalisées en présence d'acide bromhydrique ou du mélange des deux hydracides, comme le montre le Tableau VII.

T A B L E A U VI.

C_2H_5 (saturé d'HCl anhydre) + $AlCl_3$.

Solutions colorées.			Solutions non colorées.		
Fraction mol. 10^2	Concen- tration g/l.	Log I_0/I 3080 Å	Fraction mol. 10^2	Concen- tration g/l.	Log I_0/I 3080 Å
1,35	11,35		0,48	4,04	0,010
1,96	16,9	0,300	0,49	4,0	0,020
2,10	18,1	0,032	0,50	4,27	0,020
2,77	24,1	0,423	0,615	5,5	0,020
2,83	24,6	0,224	0,68	5,8	0,015
2,87	29,9	0,93	0,70	6,0	0,017
3,82	33,6	1,017	0,71	6,1	0,000
9,94	86,5	∞	0,76	6,5	0,003
11,4	101,5	∞	0,86	7,3	0,020
			0,87	7,5	0,007
			0,97	8,3	0,000
			1,09	9,3	0,017
			1,34	11,5	0,012
			1,39	11,9	0,136
			1,54	13,2	0,040
			1,78	15,4	0,028
			3,78	33,1	0,184

N.B. - La coloration varie du jaune clair au jaune orangé.

- Les concentrations ont été obtenues par dosages colorimétriques.
- Toutes ces solutions avaient évolué pendant 65 heures environ.

T A B L E A U VII.

Influence des acides chlorhydrique et bromhydrique sur les solutions $C_2H_5Br + AlCl_3$

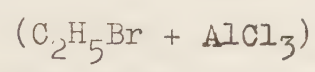
C_{AlCl_3} g/l.	Solutions initiales.				e cellule cm.	Solutions évoluées.				Evolu- tion heures
	Pures	+ HCl	+ HBr	+ HBr + HCl		Pures	+ HCl	+ HBr	+HBr + HCl	
7,95				0,018	1,001			0,380	1,001	45
9,4	0,022				"				"	"
9,75		0,090			"	1,70			"	65
10,4			0,045		"		0,087		"	45
10,9			0,075		"		0,385		"	"
11,15			0,042		"		0,265		"	65
15,45				0,070	"			0,34	"	"
21,25		0,117			"	0,235			"	"
25,4			0,104		"				"	"
29,8				0,130	"			2,5	"	"
86,1		0,072			"	0,685			0,007	45
87,3		0,080			"	0,770			"	"
94,4		0,260			"				"	"
107,5(s)				0,162	"			1,4	1,001	65
123		0,275			"				0,007	45
133,8(s)			0,100		"				1,001	65
134,6(s)			0,098		"		1,04		0,007	45
					"		0,91		"	"

(s) : Solution saturée.

Log $\frac{I_0}{I}$

Fig. 11.

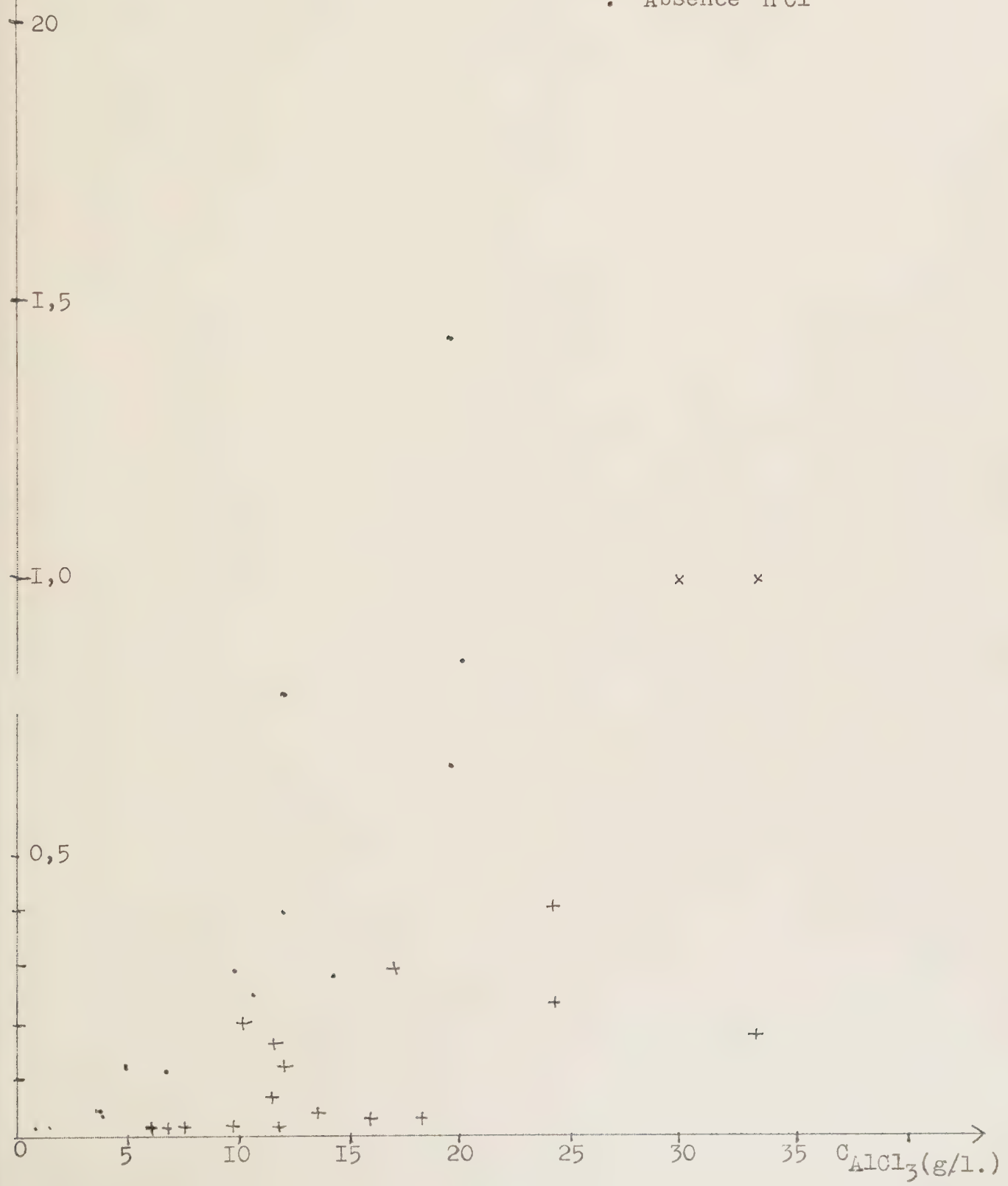
Influence Cl H sur les solutions



(cf. Tableaux III et IV)

X Présence HCl

. Absence HCl



3) Cas du bromure de propyle normal.

En suivant le même mode opératoire que pour le bromure d'éthyle, nous avons obtenu les résultats groupés dans le tableau VIII. Nous voyons que l'influence de l'acide chlorhydrique est négligable, alors que l'acide bromhydrique produit un affaiblissement net de l'absorption. De plus, les solutions contenant ces hydracides ont une coloration différente des solutions pures : elles restent, en effet, jaunes ou jaune orangé, mais n'évoluent pas jusqu'au brun orangé ; ceci correspond d'ailleurs à une diminution beaucoup plus rapide de l'absorption entre 3200 et 3500 Å, et à la suppression plus ou moins totale de l'absorption ou très faible bande, située au voisinage de 4000 Å.

T A B L E A U VIII.

Influence des acides chlorhydrique et bromhydrique sur les solutions :
 $C_3H_7Br + AlCl_3$.

C AlCl ₃ g/l.	Solutions initiales					Solutions évoluées.				
	Pures	+ HBr	+ HCl	e cellule: cm	Evolution: min.	Pures	+ HBr	+ HCl	e cellule: cm	Evolution: heures
I,65		0,000		0,007	50		0,055		0,007	49
I,65		-		-	75		0,010		-	-
I,70	0,12			-	35	0,22			-	-
2,54	0,10			-	5	0,37			-	40
3,55			0,080	-	-			0,60	-	-
4,15		0,020		-	-		0,63		-	-
13,7				-		2,8			-	2
14,9				-				3	-	2 $\frac{1}{2}$
31,7	2,6			-	10	∞			-	
32,2			2,2	-	-	∞	∞	∞	-	
34,0		2,15		-					-	

Y) Cas du dichloréthane symétrique.

Dans ce cas, nous n'avons évidemment étudié que l'influence de l'acide chlorhydrique ; nous n'avons pas observé ici des résultats identiques à ceux des bromures d'alcyles. En fait, la présence d'HCl tendrait plutôt à favoriser légèrement la formation du complexe, sans en modifier son spectre d'absorption. Comme ce composé n'avait cependant pas, pour nous, l'intérêt des halogénures d'éthyle et de propyle, nous n'avons pas cherché à approfondir l'influence de HCl.

c) Conclusions sur l'influence de l'eau et des hydracides.

Les résultats que nous venons d'exposer sur l'influence des tiers corps peuvent surprendre au premier abord.

Il nous semble que les hydracides, loin de prendre part à la formation du complexe entre le chlorure d'aluminium et les halogénures d'alcoyles, agiraient plutôt en inhibiteurs. Ceci serait d'ailleurs en accord avec le fait que cette réaction produit un dégagement plus ou moins abondant d'acides chlorhydrique et bromhydrique. Quant à l'humidité, qui gêne cette réaction lorsqu'elle est présente en quantité notable, l'active au contraire énormément, lorsqu'elle se trouve dans le milieu à l'état de traces indosables. Nous pouvons très probablement interpréter ce phénomène de la façon suivante : dans notre technique de réhydratation du chlorure d'aluminium anhydre, l'eau peut ne pas se fixer sur celui-ci, et réagir avec lui, de la même façon que dans le cas où nous sublimons du chlorure d'aluminium dans une atmosphère non rigoureusement anhydre, ainsi que cela peut se produire lorsque nous le sublimons sous azote sec, mais dans un appareil non totalement desséché.

Lorsque nous faisons absorber de l'eau par AlCl_3 nous pouvons, en effet, former une gaine d'alumine autour des cristaux, ce qui pourrait expliquer, pour les cas de plus ou moins fortes teneurs en eau, le ralentissement plus ou moins important, voire total, de la réaction entre le chlorure d'aluminium et l'halogénure d'alcoyle. Par contre, pour les teneurs faibles, voire impondérables, d'eau, elle agirait comme catalyseur de formation du complexe.

5) Stabilité des complexes.

Comme nous l'avons dit au début de ce chapitre, nous avons réalisé des solutions de composition connue, en pesant le chlorure d'aluminium sublimé sous vide dans nos flacons, puis en mesurant le volume d'halogénure d'alcoyle que nous y introduisions. D'autre part, en fin d'évolution, soit plus de cent heures, nous avons systématiquement dosé la teneur en aluminium de ces solutions par la méthode colorimétrique de l'anion tri-carboxylate d'ammonium (aluminon). On sait que c'est là, l'une des méthodes les plus sensibles et les plus précises du dosage de ce cation.

Nous opérons de la façon suivante : sur un prélèvement de solution, que nous pesons avec précision, nous faisons une évaporation du solvant et réalisons, avec de l'eau tridistillée, la dilution désirée, afin de nous trouver dans

les meilleures conditions de sensibilité, puis dosions, ainsi qu'il est indiqué dans la littérature (35). Les mesures colorimétriques furent effectuées au spectrophotomètre COLEMAN à 5200 Å.

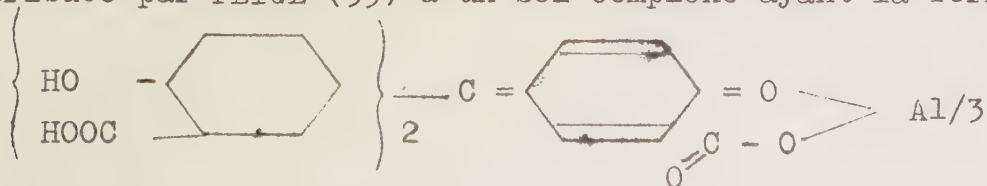
Si nous nous reportons au Tableau IX, nous constatons que toutes les valeurs trouvées par nos dosages colorimétriques sont fausses, et systématiquement de deux à trois fois inférieures aux quantités exactes que nous avons déterminées par pesées.

T A B L E A U IX.

Stabilité des complexes formés entre AlCl_3 et $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ ou $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$.

$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} + \text{AlCl}_3$		$\text{C}_3\text{H}_7\text{Br} + \text{AlCl}_3$	
C_{AlCl_3} en g/l.		trouvées par :	
Pesées	Dosages	Pesées	Dosages
3,24	1,31	1,64	0,77
4,85	2,91	1,65	0,84
5,75	2,63	1,70	0,56
7,95	3,5	2,39	0,45
9,75	4,8	2,71	0,23
10,25	5,3	3,40	0,97
16,7	6,4	13,7	5,0
25,6	9,37	14,9	7,4
30,5	11,47	22,3	12,7
38,3	14,17	31,7	16,0
51,0	20,90	32,1	18,7
84,7	40,60	32,2	20,1
133,8	41,0	34,0	19,1
174,0	60,82	42,1	24,5

Nous avons constaté, d'autre part, en particulier pour les solutions dans le bromure de propyle, que l'action de l'eau, même violente (plusieurs dizaines d'heures d'ébullition à reflux), ne réussissait pas à détruire totalement la coloration, et qu'il restait toujours un dépôt insoluble d'aspect gommeux, fortement coloré. Nous croyons devoir donner l'explication suivante de ces observations que nous avons pu faire plusieurs centaines de fois: si nous nous en référons à la théorie du dosage d'aluminium par l'aluminon, nous constatons immédiatement que, seul, l'aluminium se trouvant à l'état d'ion Al^{+++} sera dosé; la coloration rouge fut attribuée par FEIGL (35) à un sel complexe ayant la formule :



Il est donc vraisemblable que le complexe formé soit solide et incapable de libérer des ions Al^{+++} . Ceci, évidemment, serait en contradiction avec la formule qui fut généralement adoptée :



Une telle dissociation, en effet, semblerait pouvoir aisément libérer, sous l'action de l'eau, et en milieu acide, des ions Al^{+++} . D'autre part, comme nous l'avons déjà signalé, l'existence d'un acide $H AlX_4$ est très improbable. Enfin, l'étude des gaz libérés dans une telle réaction, comme nous le verrons par la suite, ne conduit pas à des résultats compatibles avec la réaction écrite plus haut.

B. - ETUDE SPECTROGRAPHIQUE D'ABSORPTION EN LUMIERE INFRA-ROUGE.

Nous n'avons trouvé dans la littérature que fort peu de renseignements sur ce sujet, de sorte qu'il a fallu prendre le problème à la base, en étudiant l'absorption dans l'infra-rouge des diverses substances isolément, avant de passer aux mélanges, ainsi que nous l'avons fait pour le domaine ultra-violet. Les seules données relatives au spectre d'absorption du chlorure d'aluminium (36) sont, en fait, sans aucun intérêt, car : 1°/ ces études furent réalisées sur des solutions aqueuses, ce qui peut déjà donner lieu à un certain nombre de critiques, et 2°/ ne correspondent pas au domaine que nous avons nous-même exploré. Les seuls résultats intéressants publiés, concernant des composés organiques purs, sont relatifs au bromure d'éthyle (37) ; par contre, sur les bromures de propyle normal et d'isopropyle, les quelques données que nous ayons trouvées dans la littérature (38)(39), correspondent à des domaines de longueurs d'onde différents du nôtre.

I - MODE OPERATOIRE.

Nous avons enregistré nos spectres infra-rouges, en utilisant un spectrophotomètre BECKMAN I R 2.S., et en nous limitant au domaine spectral qui correspondait aux vibrations les plus intéressantes et en même temps au maximum de sensibilité de l'appareil : soit entre 6,5 et 15 μ , ou, en nombres d'onde, 1540 à 666 cm^{-1} . La cellule utilisée avait une épaisseur de $10^{-1} \pm 1$ cm, et nous avons opéré en employant le couple d'appareillage I2, I - 0,8.

Il nous faut signaler que cette étude était assez difficile à réaliser, car nous travaillions sur des produits organiques très volatils, tout particulièrement le bromure d'éthyle ; mais surtout, les solutions obtenues avec le chlorure d'aluminium, produisent, en évoluant, un dégagement d'hydracides très corrosifs qui rendaient les manipulations délicates. Nous avons cependant pu maintenir l'étanchéité de la cellule, malgré la pression qui se produisait à l'intérieur, et les fenêtres en chlorure de sodium n'accusaient aucune attaque sensible en fin de mesure.

Nos solutions, préparées de la même façon que pour les études d'absorption dans le visible et l'ultra-violet, avaient les concentrations suivantes :

1°/ - C_{AlCl_3} = 45 g/l. de bromure d'éthyle ;

2°/ - C_{AlCl_3} = 10 g/l. de bromure de propyle normal.

De plus, comme nous le verrons par la suite, nous avons été amené à tracer le spectre d'absorption du bromure d'isopropyle pur dans des conditions similaires. Nous avons préparé ce produit et l'avons purifié par distillation ; il présentait alors les caractéristiques suivantes :

iso. C_3H_7Br	P.E. 760 m/Hg	n_{20}^D	d_{20}^4
TIMMERMANS :	59,35° C	1,42562	1,3139
Trouvé :	59,0° C	1,4250	1,309

2 - SPECTRES D'ABSORPTION.

a) Chlorure d'aluminium dans le bromure d'éthyle.

Ainsi que le montre la figure I2, le spectre obtenu pour une solution concentrée, évoluée et très faiblement colorée en jaune pâle, de chlorure d'aluminium dans le bromure d'éthyle (courbe b) est assez identique à celui du bromure d'éthyle pur (courbe a), réalisé dans les mêmes conditions. Nous retrouvons, en effet, les vibrations caractéristiques du bromure d'éthyle avec très sensiblement les mêmes intensités aux longueurs d'onde suivantes (en μ) : 12,98 ; (10,50 - 10,32) ; 9,455 ; (8,112 - 8,002) ; 7,315 et 6,983, ainsi que des épaulements à : 11,73 ; 11,20 ; 9,89 ; 9,01 et 8,665 μ . Par contre, la solution de chlorure d'aluminium présente une large bande, ou plus exactement, une déformation de faible intensité, dont le

maximum serait situé vers $14,47 \mu$; de même, la région comprise entre $9,4$ et $8,5 \mu$ se trouve assez sensiblement modifiée du fait d'une absorption générale, supérieure dans ce cas, produisant une faible bande à $9,028 \mu$, prenant en fait la place de l'épaulement situé pour C_2H_5Br pur à $9,01 \mu$, et un très léger épaulement à $8,703 \mu$, au lieu de $8,665$.

Il ne semble donc guère possible de conclure, d'après ces résultats comparatifs, que les solutions concentrées de $AlCl_3$ dans C_2H_5Br possèdent, entre $6,5$ et 15μ , un spectre caractéristique les différenciant nettement du bromure d'éthyle pur.

En effet, les déformations signalées ci-dessus, qui sont de faible intensité et s'étalent assez largement, doivent probablement être dues à la présence du chlorure d'aluminium en forte concentration, produisant une augmentation assez uniforme de l'absorption générale de telles solutions.

Remarquons, en outre, que nos résultats sur le bromure d'éthyle pur sont très sensiblement les mêmes que ceux de la littérature (37).

b) Chlorure d'aluminium dans le bromure de propyle normal.

Contrairement à ce qui se passait dans le cas précédent, les spectres des solutions de chlorure d'aluminium dans le bromure de propyle normal, et pour des concentrations très inférieures (4,5 fois) à celles utilisées pour C_2H_5Br , se sont révélés totalement différents de ceux du bromure de propyle normal pur, comme le montre la figure 13.

α) Spectre du bromure de propyle normal (courbe a)

Ce spectre est caractérisé par des bandes dont les maxima sont situés sensiblement aux longueurs d'onde suivantes, en μ : $14,41$; $13,52$; $12,84$; $11,86$; ($11,26-11,17$) ; $10,77$; $10,13$; $9,70$; $9,26$; $8,64$; $8,17$; $7,79$; $7,26$ et $6,95$; nous trouvons, de plus, des épaulements pour les longueurs d'onde de : $10,39$; $9,14$ et $8,94 \mu$.

β) Spectre des solutions d' $AlCl_3$ dans le $n.C_3H_7Br$. (courbe b).

Nous retrouvons d'abord les bandes $13,52$; $12,84$; $11,86$ et $7,79$ du bromure de propyle normal, mais dont les intensités sont fortement diminuées ; nous remarquons ensuite

Fig. 12.

Spectres d'absorption I.R.

(a) Bromure d'éthyle pur

(b) " " + $\text{Cl}_3\text{Al} - (\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2)_3 = 45 \text{ g/l.}$

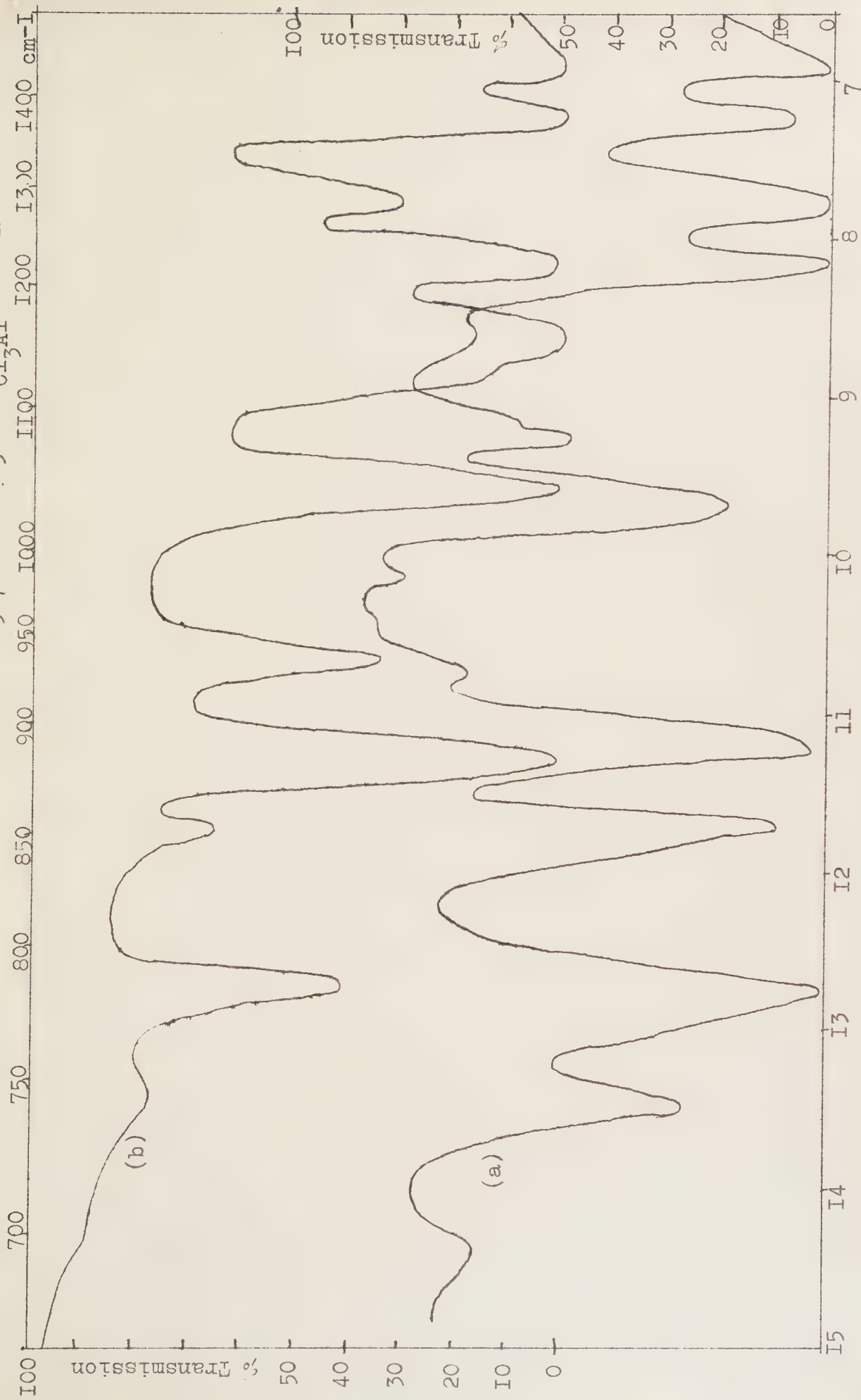


Fig. 13.

Spectres d'absorption I.R.

(a) Bromure de propyle normal pur ($n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$)

(b) $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br} + \text{AlCl}_3 - (\text{C}_{\text{Cl}_3\text{Al}} = 10 \text{ g/l.})$



que les bandes 8,66; 8,17; 7,26 et 6,95 se retrouvent encore, mais cette fois, avec des intensités nettement plus fortes que dans le bromure pur.

Enfin, apparaît une série de bandes nettement distinctes de celles du bromure de propyle normal ; leurs maxima sont situés aux longueurs d'onde suivantes, en μ : 11,37; 10,72; 9,63 et 8,66. Signalons enfin ici un faible épaulement pour 8,88 μ .

L'examen comparatif de ces deux spectres nous prouvait bien que le chlorure d'aluminium avait agi sur le bromure de propyle; mais sans conduire à une individualité chimique totalement différente, puisque de nombreuses vibrations se retrouvent dans les deux spectres avec seulement des modifications d'intensité. Comme, d'autre part, il a été souvent signalé que le chlorure d'aluminium possède une action isomérisante vis-à-vis des paraffines et des halogénures d'alcoyles, nous étions conduit à supposer qu'il s'était formé, dans la solution de bromure de propyle normal ayant dissout du chlorure d'aluminium, une certaine quantité de bromure d'isopropyle. Il restait donc à nous en assurer; en étudiant le spectre d'absorption du bromure d'isopropyle pur.

N'ayant pu trouver dans la littérature d'indication sur ce spectre dans le domaine qui nous intéressait, nous avons étudié l'absorption infra-rouge du produit purifié que nous avons à notre disposition.

Nous avons trouvé, ainsi que le montre la figure I4 (courbe a) que le spectre caractéristique de ce produit présente des bandes dont les maxima sont situés aux longueurs d'onde suivantes, en μ : 11,37 ; 10,72; 9,63; 8,66; 8,17; 7,26 et 6,95; citons aussi un faible épaulement vers 8,88 μ .

En rapprochant ce spectre de celui obtenu pour les solutions de chlorure d'aluminium dans le bromure de propyle normal, nous pouvions déjà affirmer, sans risque d'erreur, que les bandes, citées dans les deux derniers groupes de ce dernier, étaient bien celle du bromure d'isopropyle.

Estimant alors que nos solutions contenaient ces deux bromures, nous avons calculé la part due au bromure de propyle normal. D'après la diminution des bandes sélectives du bromure de propyle normal, et tout spécialement celle à 13,52 μ , nous avons pu estimer que, pour la solution examinée, l'absorption due au bromure de propyle normal correspondait au 1/5^e de celle du bromure de propyle normal pur ; déduisant alors cette absorption du spectre de la solution, nous devons trouver le spectre propre de la nouvelle individualité formée. Comme le montre la courbe b de la Fig. I4, ce nouveau spectre est parfaitement identique à celui du bromure d'isopropyle.

De cette étude des spectres d'absorption dans l'infrarouge, nous pouvons conclure que les individualités (complexes), auxquelles nous avons attribuées des bandes sélectives dans l'ultra-violet et le visible, ne peuvent être décelées par une absorption sélective quelconque entre 6,5 et 15 μ .

Par contre, l'action isomérisante du chlorure d'aluminium vis-à-vis du bromure de propyle normal apparaît de façon tellement indiscutable et précise que l'examen systématique de tels spectres infra-rouges serait vraiment la technique de choix pour l'étude plus approfondie de ces phénomènes d'isomérisation.

II - ETUDE DES GAZ LIBÉRÉS PAR ACTION DU CHLORURE D'ALUMINIUM SUR LES BROMURES D'ÉTHYLE ET DE PROPYLE NORMAL.

Comme nous l'avons vu au chapitre I, KORSHAK & KOLESNIKOFF (14) trouvèrent que les gaz, se dégageant au cours de l'alcoylation du benzène par les bromures d'alcoyles, consistaient en un mélange d'acide chlorhydrique et bromhydrique, dont le rapport variait fortement, d'après eux, en fonction des teneurs en halogénures d'aluminium.

Nous avons repris cette étude de façon beaucoup plus systématique, en dosant les hydracides dégagés : 1°/ lors de l'action du chlorure d'aluminium sur les bromures d'alcoyles seuls, 2°/ en faisant les mêmes expériences en présence de benzène ; cette deuxième partie sera exposée dans le chapitre IV.

A. - TECHNIQUE OPÉRATOIRE .

Pour entraîner et recueillir les gaz libérés par action du chlorure d'aluminium sur les bromures d'éthyle et de propyle normal, nous avons opéré de la façon suivante : nos flacons réactionnels étaient fermés par des bouchons rodés, équipés de deux tubulures munies de robinet, l'une centrale et plongeant presque au fond du flacon, l'autre latérale servant au départ des gaz (cf. Fig. 15).

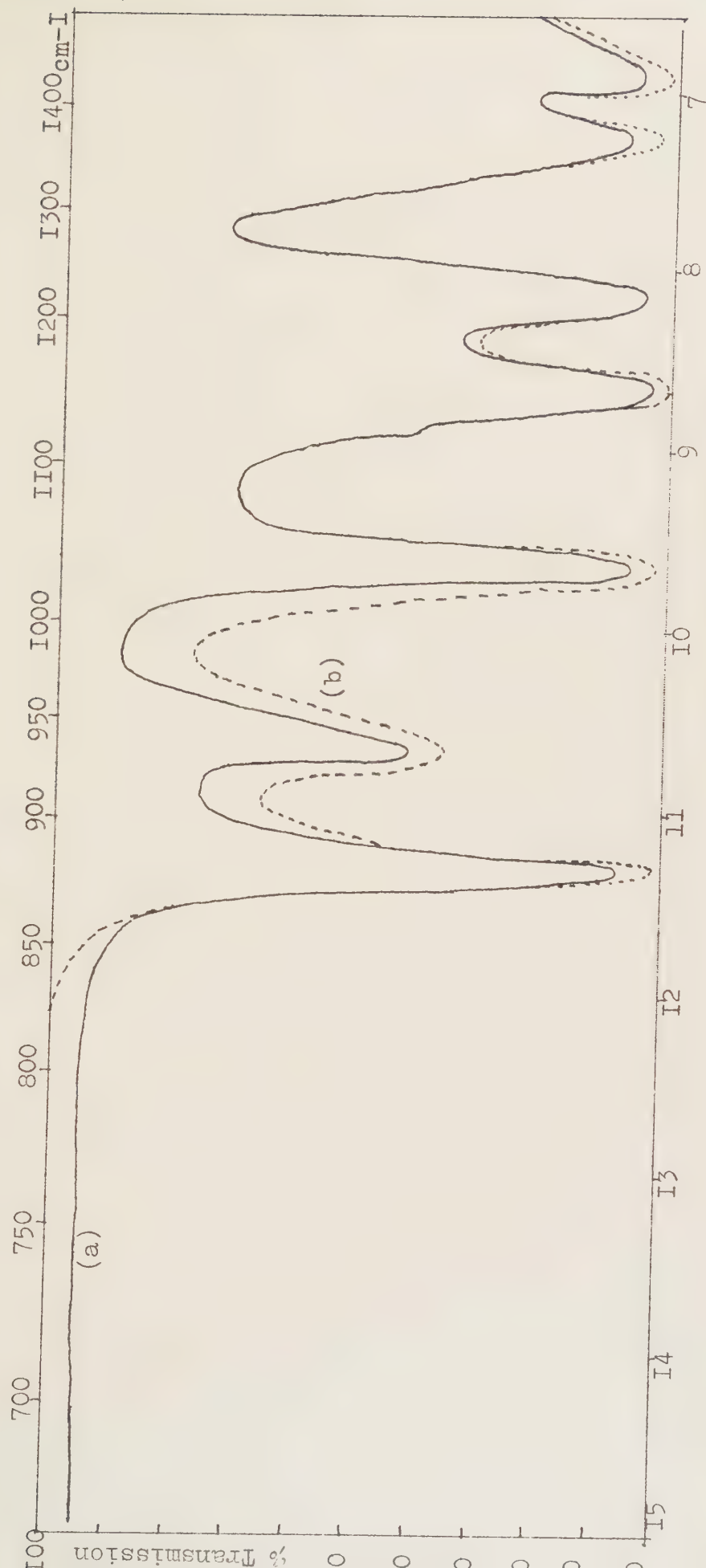
On reliait la tubulure centrale à une bouteille d'azote, par l'intermédiaire de purgeurs d'humidité (à acide sulfurique et anhydride phosphorique) ; la tubulure latérale était mise en communication avec deux absorbeurs du type Fresenius.

Fig. 14.

Spectres d'absorption I.R.

(a) Bromure d'isopropyle pur (iso - C_3H_7Br)

(b) ($n.C_3H_7Br$, $AlCl_3$) - ($n.C_3H_7Br$)



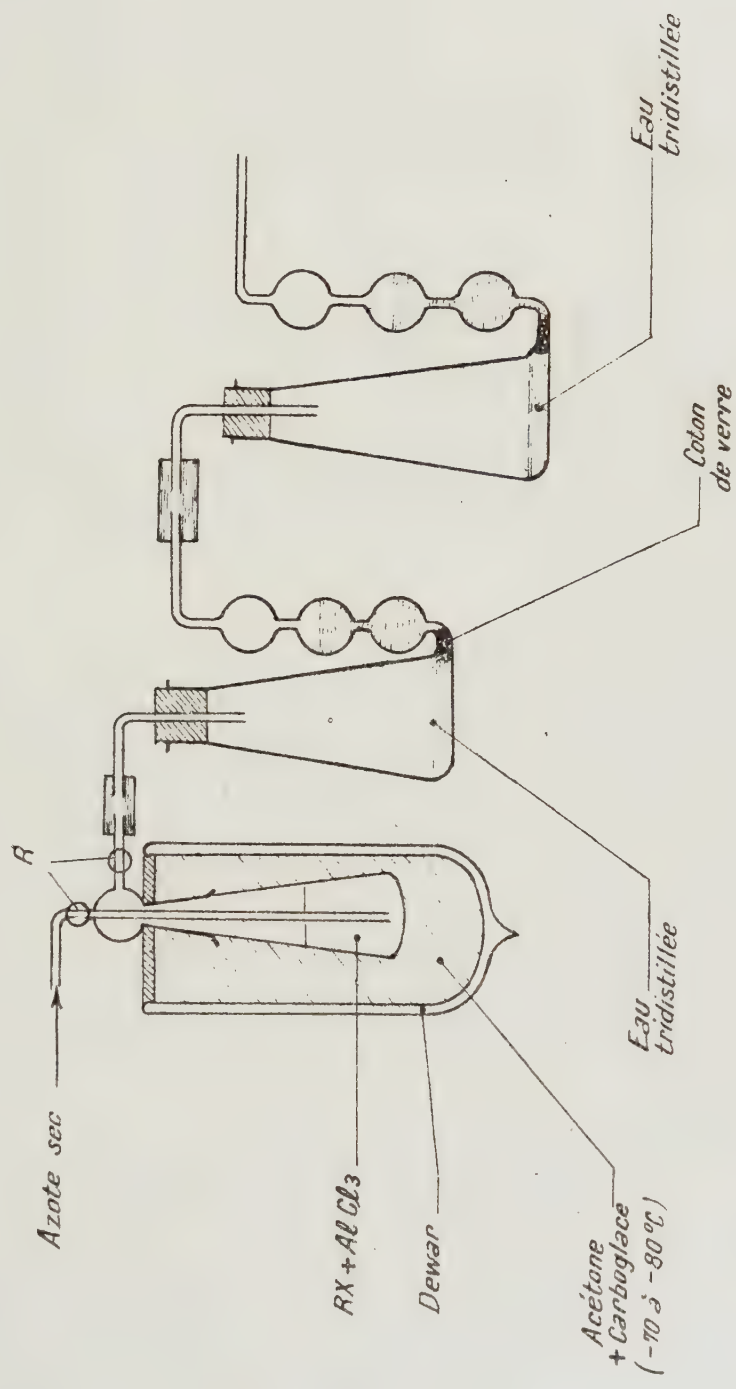


Fig. 15
Appareil de prélèvement des gaz

Dans le cas du bromure d'éthyle, composé très volatil, nous refroidissons le flacon réactionnel vers -70° , -80° C, en le plongeant dans un vase Dewar contenant de l'acétone refroidie par de la carboglace. Toutefois, des essais furent conduits à température ambiante afin de savoir si le fort abaissement de température ne produisait pas une absorption plus importante de l'un ou l'autre des deux hydracides dans le bromure d'éthyle ; disons tout de suite qu'il n'en est rien, mais qu'il est préférable de travailler à basse température pour éviter un entraînement trop important de bromure d'éthyle.

On faisait barboter l'azote bulle à bulle, et les gaz entraînés étaient absorbés dans les deux Fresenius en série et garnis d'eau distillée. Lors des premiers essais, nous avons constaté que, malgré la présence de ces deux absorbeurs, des vapeurs blanches n'étaient cependant pas arrêtées, car probablement, difficiles à mouiller. Nous avons alors placé un petit tampon de coton de verre à l'entrée de la tubulure latérale conduisant aux absorbeurs ; ceci s'est montré très efficace, car ces vapeurs blanches étaient ainsi absorbées totalement dès le premier absorbeur.

Après quelques minutes d'entraînement, on analysait la solution aqueuse. Pour cela, on y ajoutait trois gouttes d'acide nitrique R.P. et un gramme environ de sulfate de sodium R.P.; ces deux produits ne devant, évidemment, contenir aucune trace d'ions Cl^- et Br^- . Sur la totalité, ou fraction connue de cette solution, on pouvait titrer potentiométriquement les ions Cl^- et Br^- par une liqueur N/10 de nitrate d'argent, en utilisant des électrodes d'argent (méthode classique).

La méthode que nous venons d'exposer a été choisie à la suite d'un certain nombre d'essais de contrôle que nous signalerons rapidement, pour répondre aux critiques que nous avons été les premiers à nous faire.

1) Choix de la solution absorbante et influence des traces d'halogénures d'alcoyles entraînés.

Nous avons tout d'abord pensé utiliser une liqueur de soude diluée (N/10 environ) pour absorber nos vapeurs d'hydracides ; mais, comme nous entraînions avec ceux-ci des traces d'halogénures d'alcoyles qui sont rapidement saponifiés par la liqueur alcaline, les ions Br^- ainsi libérés faussaient le dosage. Nous avons donc, tout simplement, choisi de l'eau tridistillée qui absorbe très bien les hydracides gazeux, et, dans ces conditions, les traces d'halogénures d'alcoyles, non saponifiés par l'eau, ne perturbent en rien nos résultats.

2) Courbe potentiométrique de précipitation des ions Br⁻ et Cl⁻.

Pour établir celle-ci nous avons opéré de la façon suivante : nous avons préparé des solutions d'acide chlorhydrique, d'acide bromhydrique et du mélange des deux hydracides dans les bromures d'éthyle et de propyle normal, puis avons opéré exactement comme nous le ferons pour analyser les gaz se formant dans les réactions que nous étudions. Si nous nous reportons aux courbes types (Fig. I6), nous voyons qu'on obtient, lorsque l'ion Cl⁻ est seul présent, un saut potentiométrique dont le point d'inflexion est situé vers -110 mV. ; pour l'ion Br⁻ seul, nous avons une courbe de même allure, mais *ici* le point d'inflexion est à environ -20 mV. Pour le mélange des deux ions, la courbe montre deux sauts ; mais, comme nous pouvions nous y attendre, celui correspondant au bromure est moins net et sera même plus ou moins déplacé, en fonction des teneurs en Cl⁻, vers les valeurs électropositives. Dans l'exemple présent, correspondant à 30,2 % de Br⁻ et 69,8 % de Cl⁻, ce point se situe vers +70 mV. (c'est là, d'ailleurs, une des valeurs les plus positives que nous ayons trouvée).

En fait, quel que soit le rapport des deux hydracides, nous avons toujours obtenu deux sauts potentiométriques où nous pouvions aisément fixer les points d'inflexion, correspondant aux précipitations des ions Cl⁻ et Br⁻. Les courbes relatives aux essais témoins et aux solutions de chlorure d'aluminium dans les bromures d'alcoyles sont tout à fait du même type, et nous avons retrouvé très sensiblement les mêmes potentiels dans la plupart des cas.

3) Analyse qualitative des gaz.

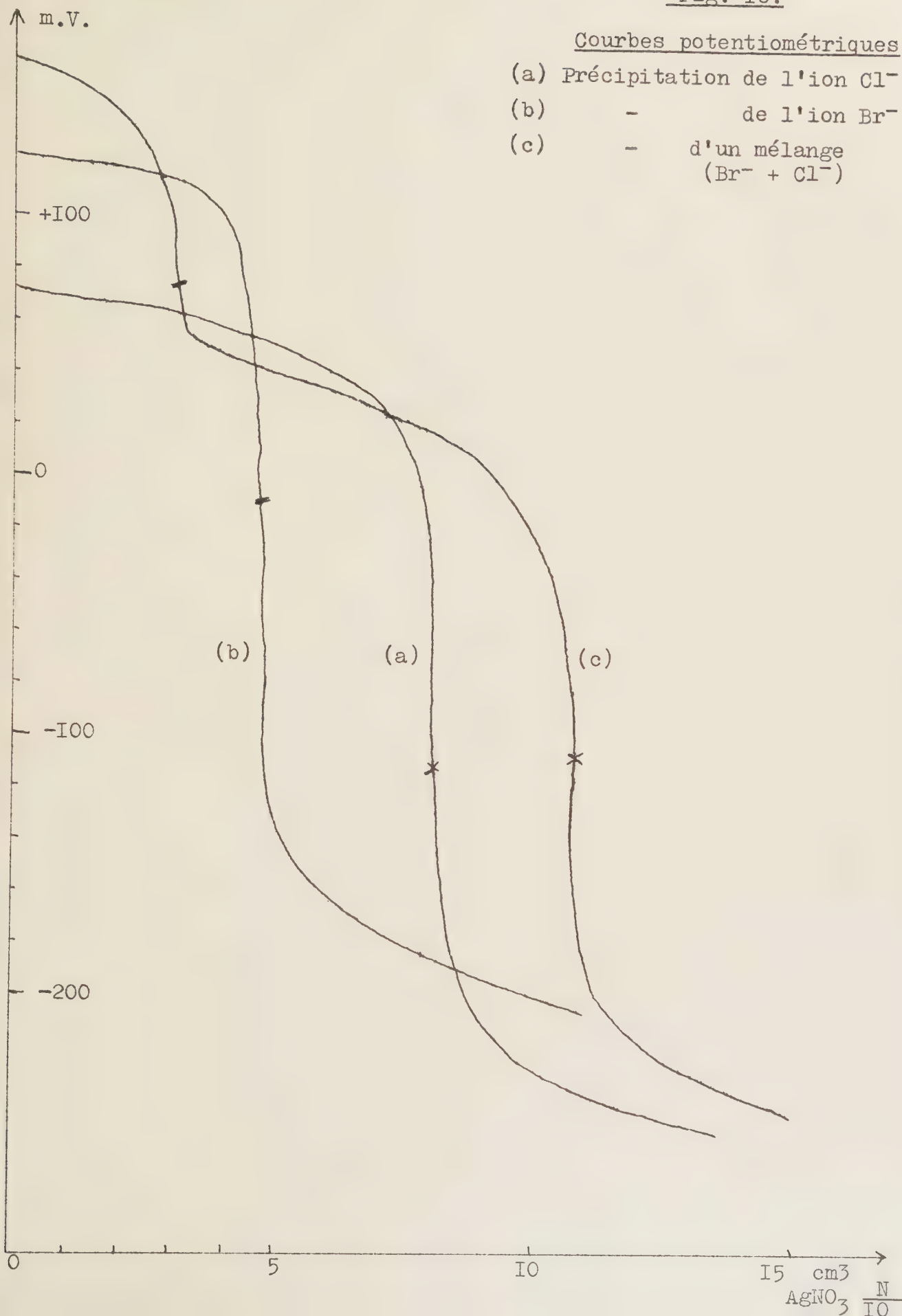
Comme nous venons de le voir, ces gaz contiennent bien les deux hydracides HBr et HCl, ainsi que l'avaient déjà remarqué d'autres auteurs ; d'autre part, il est incontestable que nous entraînons des traces de bromures d'alcoyles, mais nous avons vu que ceux-ci ne faussent pas les dosages. Nous nous sommes demandé enfin, si nous ne pouvions pas entraîner, sous une forme ou une autre, du chlorure d'aluminium ; pour cela, nous avons **recherché** les traces d'aluminium par l'aluminon, et tous nos résultats furent négatifs.

En conclusion, les ions Br⁻ et Cl⁻, que nous dosons potentiométriquement, proviennent bien uniquement des acides bromhydrique et chlorhydrique, qui prennent naissance dans l'interaction du chlorure d'aluminium avec les bromures d'alcoyles.

Fig. 16.

Courbes potentiométriques.

- (a) Précipitation de l'ion Cl^- (X)
 (b) - de l'ion Br^- (=)
 (c) - d'un mélange
 ($\text{Br}^- + \text{Cl}^-$)



B. - RESULTATS.

Etant donné que la réaction entre le chlorure d'aluminium et les bromures d'alcoyles progresse avec une vitesse variable suivant les conditions, nous n'avons pas estimé utile de déterminer la quantité totale d'hydracides formés à un instant donné. Il était beaucoup plus intéressant de chercher à connaître la composition du mélange gazeux, c'est-à-dire le rapport des deux hydracides dans ce mélange.

Nous avons fait cette détermination : 1°/ dans les toutes premières minutes de la réaction, et 2°/ au moment où la réaction avait à peu près atteint son état d'équilibre, c'est-à-dire au bout de 100 heures d'évolution.

Signalons que, dans le cas du bromure d'éthyle, le début de la réaction correspond généralement à un dégagement presque insignifiant de gaz, surtout pour des solutions peu concentrées en AlCl_3 .

Les résultats que nous avons obtenus sont groupés dans les tableaux X et XI. Les prélèvements de gaz duraient de 5 à 10 minutes, pour les solutions de bromure de propyle normal, et de 15 à 30 minutes, pour celles de bromure d'éthyle.

Sans vouloir, dès à présent, tirer les conclusions de tels essais, car il sera plus indiqué de le faire au chapitre IV lorsque nous aurons présenté les résultats de mesures analogues effectuées, cette fois, en présence de benzène, remarquons simplement que les teneurs en chlorure d'aluminium ne semblent pas influencer notablement le rapport des hydracides formés. D'autre part, tandis que le bromure d'éthyle réagit lentement avec le chlorure d'aluminium, ce qui se traduit par un très faible dégagement d'hydracides dans les premières minutes de la réaction, le bromure de propyle, au contraire, conduit dès le début à un dégagement important d'hydracides. Enfin, si on considère les rapports d'hydracides formés, on voit que les deux bromures d'alcoyles se différencient nettement : les dosages effectués au début de la réaction, ou après une longue période d'évolution, montrent nettement la prédominance d'acide chlorhydrique dans le cas du bromure d'éthyle et, au contraire, la prédominance d'acide bromhydrique dans le cas du bromure de propyle.

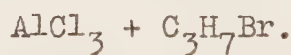
T A B L E A U X.



Début de réaction			Après 100 heures		
Concentr. AlCl_3 g/l.	% Br^-	% Cl^-	Concentr. AlCl_3 g/l.	% Br^-	% Cl^-
42,3	38,5	71,5	25	25,2	74,8
			26,7	28,3	71,7
			27	41,1	58,9
			36	39,1	60,9
			42,3	24,2	75,8
			49,7	29	71
			50	30,8	69,2
			58,9	31,9	68,1
166,9 ⁺	42,3	67,7	64,2	31	69
			166,9 ⁺	20,9	79,1

+ Solution saturée.

T A B L E A U XI.



Début de réaction.			Après 100 heures.		
Concentr. AlCl_3 g/l.	% Br^-	% Cl^-	Concentr. AlCl_3 g/l.	% Br^-	% Cl^-
1,4	100	0	1,4	68,85	31,15
2,71	100	0	2,71	71,5	28,5
3,4	100	0	3,4	66,5	33,3
4,8	100	0	4,8	78,1	21,9
12,5	61,10	38,90	12,5	78,40	21,60
25,8	61,20	38,80	25,8	77,50	22,50
45,2	60,96	39,04	45,2	80,20	19,80

III. - ANALYSE THERMOMETRIQUE DE LA REACTION ENTRE LE CHLORURE D'ALUMINIUM ET LES HALOGENURES D'ALCOYLES.

Ayant observé, lorsque nous faisons réagir le bromure de propyle sur le chlorure d'aluminium, un dégagement de chaleur très marqué, nous avons estimé intéressant d'effectuer une analyse thermométrique de ces phénomènes. Bien que la littérature ne mentionne aucune étude thermochimique dans ce domaine, il semblait que l'on puisse espérer, comme pour tant d'autres réactions, obtenir des renseignements utiles, en suivant l'évolution de l'effet thermique au fur et à mesure de l'addition d'un bromure d'alcoyle au chlorure d'aluminium.

La première difficulté, qui se présentait pour aborder une telle étude, est le fait que le chlorure d'aluminium est solide à température ambiante, et qu'il n'existe pas de solvant parfait de ce corps, au sens physique du terme ; en effet, le chlorure d'aluminium est susceptible de réagir avec tous les composés organiques dans lesquels il se dissout. Il nous fallait donc faire appel à un liquide inerte, à température ordinaire, tel que l'hexane, par exemple, dans lequel on pouvait sinon dissoudre, du moins mettre en suspension, le chlorure d'aluminium ; il fallait donc faire une analyse thermométrique en milieu hétérogène.

A. - TECHNIQUE OPERATOIRE.

Nous avons monté l'appareillage suivant (Fig. I7) comprenant :

1°/ un thermostat maintenu au 1/50° de degré, et réglé à 25° C,
2°/ un vase Dewar, plongé dans le thermostat, fermé soigneusement par un bouchon de liège, et muni :

- a - d'un agitateur central de forme hélicoïdale, avec joint à mercure et tournant à 300 tours/minute,
- b - un thermomètre différentiel du type BECKMAN, donnant le 1/100° de degré,
- c - une burette de 25 cm³, au 1/20 , équipée d'une double gaine thermostatique la maintenant à 25° C exactement par une circulation d'eau, prélevée et renvoyée au thermostat au moyen d'une petite pompe à palettes. Cette burette est munie d'un robinet très long, plongeant presque au fond du vase Dewar (graisé à la graisse de silicone),
- d - un purgeur à actigel, établissant l'équilibre avec la pression atmosphérique.

Nous avons utilisé de l'hexane extrêmement pur, que nous avons préparé pour usage spectroscopique, suivant la technique de G. PIRLOT (40) ; le traitement de purification consistait en :

- 1°/ une nitration,
- 2°/ des lavages alcalins, puis à l'eau,
- 3°/ un séchage sur CaCl_2 ,
- 4°/ une bromuration,
- 5°/ une filtration sur charbon actif,
- 6°/ une adsorption en phase vapeur sur charbon actif.

De plus, nous avons distillé cet hexane sur anhydride phosphorique, avant utilisation.

Nos mesures thermométriques furent alors effectuées de la façon suivante : dans 100 à 150 cm^3 d'hexane, nous mettions un poids connu de chlorure d'aluminium purissime (provenant de la troisième sublimation sous vide), et nous placions le tout dans le vase Dewar, préalablement soigneusement séché. Ce Dewar, une fois bien bouché, était porté dans le thermostat afin de l'équilibrer à 25° C ; puis, par la burette, maintenue à 25° C et remplie d'halogénure d'alcoyle, nous introduisions dans le Dewar des volumes connus de réactifs. Nous suivions les indications du thermomètre BECKMAN, en fonction de la quantité d'hydrocarbure ajouté.

Précédemment, nous avons mesuré les variations dues aux chaleurs de dilution des différents halogénures dans l'hexane. Pour obtenir la courbe exacte de réaction, il suffisait d'ajouter algébriquement à la courbe observée celle correspondant à la chaleur de dilution de l'halogénure utilisé.

B. - RESULTATS.

Nos résultats, relatifs au bromure d'éthyle et de propyle normal, sont représentés par les courbes a et b de la Fig. 18.

On voit qu'en milieu hétérogène les effets thermiques sont très faibles, même dans le cas du bromure de propyle normal, contrairement à ce que nous avons observé en l'absence de diluant. De plus, ces réactions sont extrêmement lentes ; il nous fallait en effet, de deux à trois heures pour ajouter 5 cm^3 d'halogénure d'alcoyle. D'autre part, ces 5 cm^3 correspondent, dans nos essais, à des rapports molaires, halogénures

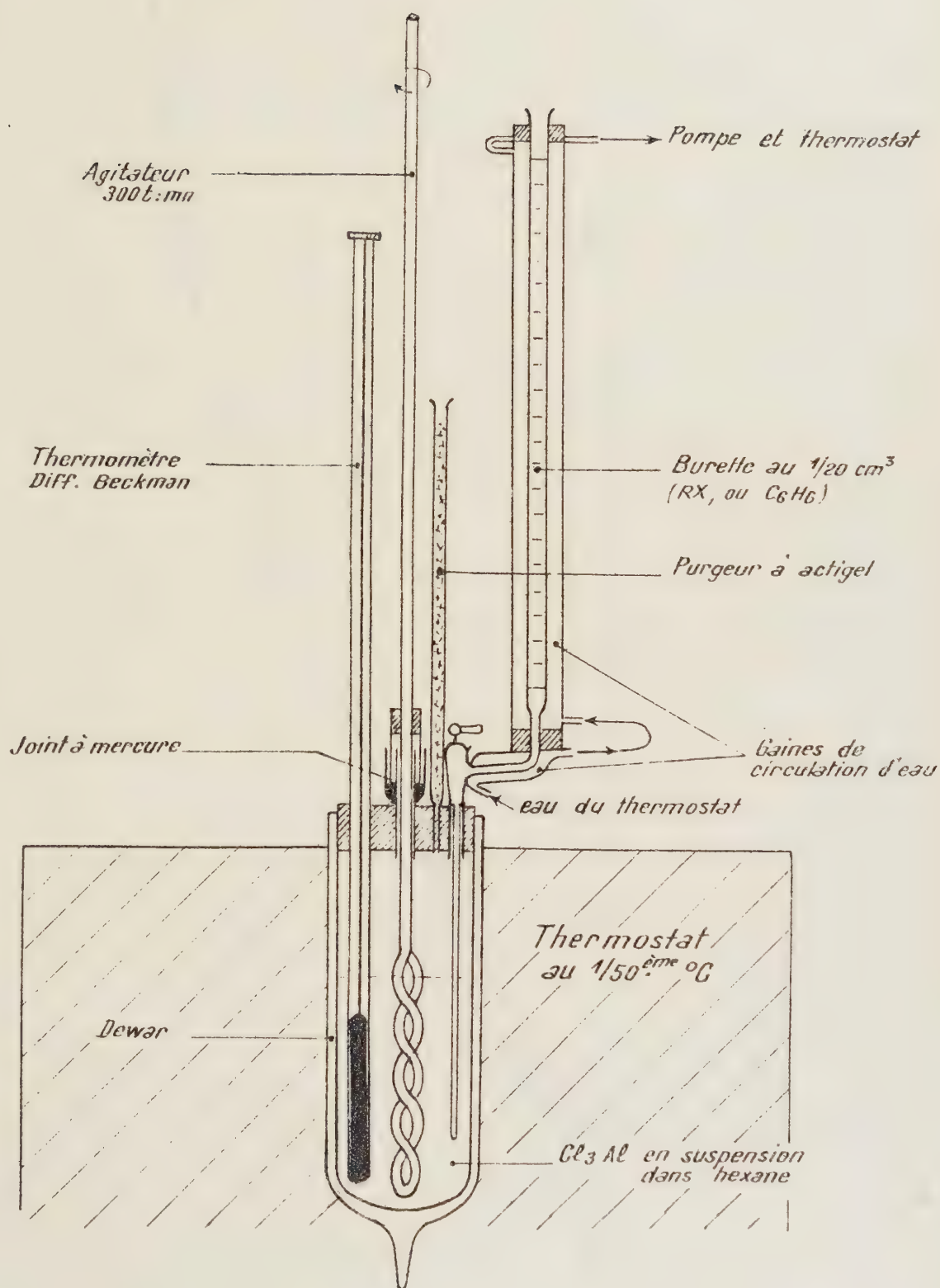


Fig. 17

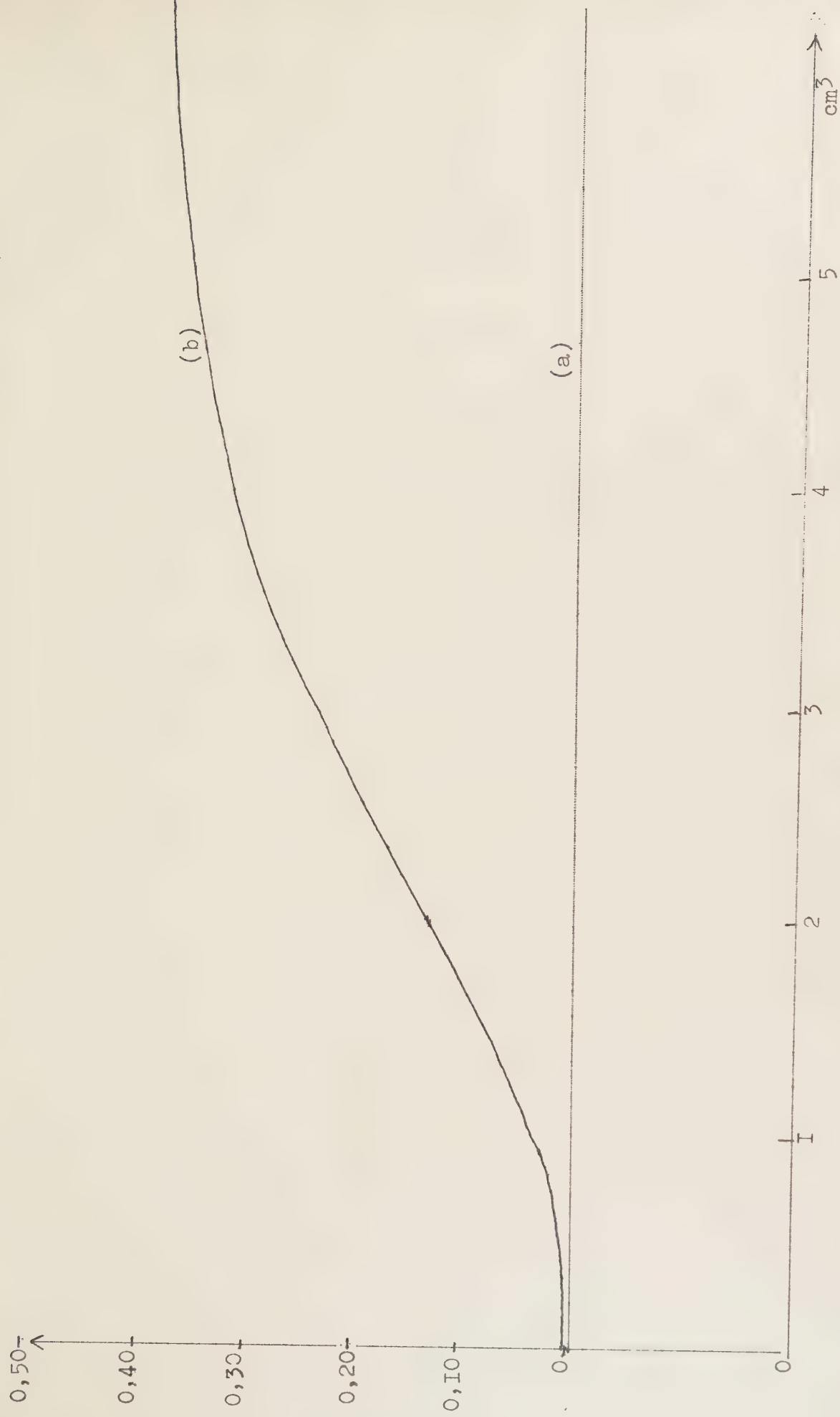
Appareil de mesures thermométriques

Fig. 18.

Analyses thermométriques
dans l'hexane.

IO-I . °C.

(a) Réaction d'addition : $(\text{AlCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_5\text{Br})$
(b) " " : $(\text{AlCl}_3 + \text{C}_3\text{H}_7\text{Br})$



d'alcoyles/ AlCl_3 , de l'ordre de 5 ; comme il n'apparaît aucun changement d'allure sur les courbes thermométriques dans tout le domaine exploré, il est tout à fait impossible d'utiliser de telles courbes pour essayer d'attribuer une formule au complexe qui se forme.

L'ensemble des réactions, qui aboutissent à cette individualité, évolue trop lentement dans ce milieu dilué.

Notre appareillage nous a cependant permis de faire une autre observation qui mérite d'être retenue : il nous a été, en effet, possible de faire arriver graduellement dans AlCl_3 pur et anhydre, en suspension dans l'hexane anhydre, de l'acide chlorhydrique gazeux anhydre, stocké à la température du thermostat. Il ne se produit, dans ces conditions, rigoureusement aucune variation de température de la suspension au fur et à mesure que l'on y fait arriver HCl . Ceci vient donc appuyer très fortement l'opinion des auteurs tels que BROWN & PEARSALL (27), suivant lesquels l'acide HAlCl_4 ne serait pas stable et n'aurait pas à être pris en considération dans les schémas réactionnels. A moins d'admettre une formation athermique, invraisemblable d'une telle combinaison, nous aurions certainement dû, dans notre essai, observer une variation de température, si une réaction, même lente et partielle, avait eu lieu.

C H A P I T R E I V .

-----ooOoo-----

ACTION DU CHLORURE D'ALUMINIUM SUR LE BENZENE ET LES MELANGES DE BENZENE ET D'HALOGENURE D'ALCOYLE.

Cette partie de notre travail, qui sera exposée suivant un plan très analogue à celui du chapitre précédent, comporte l'utilisation des mêmes techniques expérimentales. Nous n'aurons donc qu'à décrire les nouveaux résultats obtenus, en remarquant toutefois que la complexité des réactions envisagées ne permettait pas une étude spectrographique aussi complète que celle effectuée en l'absence de benzène.

I. - ETUDE SPECTROGRAPHIQUE.

Mentionnons tout de suite la difficulté majeure à laquelle nous nous sommes heurté : dès que le chlorure d'aluminium réagit sur le mélange de benzène et de bromure d'alcoyle (C_2H_5Br ou C_3H_7Br), la solution devient hétérogène. Il décante une couche brune, dont l'importance va grandissante au fur et à mesure que se développe la réaction, et dans ce milieu hétérogène on ne peut guère espérer tirer partie de l'observation des spectres d'absorption.

A. - SPECTRES D'ABSORPTION DANS LE VISIBLE ET L'ULTRA-VIOLET.

1) Addition du chlorure d'aluminium au benzène.

Nous opérons ici d'une façon identique à celle précédemment utilisée pour les solutions de chlorure d'aluminium anhydre dans les halogénures d'alcoyles ; le benzène employé est un produit purissime, dont les critères de pureté ont été donnés au Chapitre II, et rigoureusement anhydre.

Nous constatons d'abord que le benzène, dans de telles conditions, ne semble ni être un solvant du chlorure d'aluminium, ni réagir avec celui-ci ; rien ne se manifeste au moment du mélange, et, même après plusieurs heures, aucun dégagement gazeux

n'est perceptible. Signalons toutefois que des particules de chlorure d'aluminium semblent passer en suspension au sein de la masse de benzène, produisant un certain trouble jaunâtre de celle-ci.

Cela d'ailleurs s'est trouvé confirmé par les dosages potentiométriques de chlorure d'aluminium, que nous avons réalisés sur de telles solutions, en titrant les teneurs en ions Cl^- au moyen d'une solution de nitrate d'argent en milieu aqueux. Dans le cas des solutions décantées, mais montrant toutefois un léger trouble, nous avons pu déceler des quantités de chlorure d'aluminium de l'ordre du centigramme au décigramme par litre de benzène ; mais, après filtration sur papier filtre ordinaire, ces solutions étaient rigoureusement limpides et incolores, et nous ne pouvions y déceler aucune teneur dosable en chlorure d'aluminium.

Pour ce qui est de l'étude spectrale en lumière Ultra-violette et Visible, nous savions de prime abord, que, même sous une très faible épaisseur, 0,007 cm. dans notre cas, nos investigations seraient vite limitées dans le domaine U.V. de spectre, étant donnée la très forte absorption du benzène en dessous de 2600 Å. Nous avons toutefois réalisé les spectres d'absorption du benzène pur et d'une solution, légèrement trouble, de chlorure d'aluminium dans le benzène ; comme le montre le Tableau XII, ces deux spectres sont très rigoureusement identiques, et il en est de même dans toute la région visible du spectre.

Ces observations s'expliqueraient donc, en admettant que le chlorure d'aluminium est totalement insoluble, à l'état pur et anhydre, dans le benzène, et qu'il ne se forme avec lui aucune individualité chimique, décelable dans les régions ultra-violettes et visibles du spectre.

2) Solutions de chlorure d'aluminium dans les mélanges de benzène et d'halogénure d'alcoyle.

Si, comme nous venons de le voir, le chlorure d'aluminium est sans action sur le benzène, il se dissout par contre, et entre très rapidement en réaction avec les mélanges de bromure d'alcoyle ($\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ ou $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$) et de benzène. Cette action est même plus vive que celle, déjà signalée au chapitre précédent, de $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$ sur AlCl_3 en l'absence de C_6H_6 ; le dégagement gazeux est, de ce fait, beaucoup plus important, et nous verrons dans un prochain paragraphe que la présence de benzène modifie nettement les rapports HBr/HCl dans ces gaz.

Dès les premières minutes qui suivent la mise en solution, une coloration jaune se développe, et nous voyons rapidement décanter une couche nettement plus foncée (fortement brunâtre).

T A B L E A U XII.

λ en Å	Log I_0/I	
	C_6H_6	$C_6H_6 + AlCl_3$
2,600		
2,650	I,5	I,5
2,675	0,80	0,79
2,700	0,44	0,43
2,725	0,185	0,185
2,750	0,075	0,070
2,775	0,043	0,044
2,800	0,035	0,034
2,825	0,030	0,031
2,850	-	0,030
2,875	0,028	-
2,900	-	0,028
2,925	0,026	0,027
2,950	-	-
2,975	0,025	0,025
3,000	-	0,025
05	-	0,025
10	-	0,024
15	0,023	0,024
20	0,021	0,023
25	0,020	0,021
30	-	-
35	-	0,020
40	-	-
45	0,017	-
3,500	-	-
55	0,015	0,018
60	-	-
65	0,013	-
70	-	-
75	-	0,015
80	-	-
90	-	-
4,000	-	-

En raison : 1°/ de la forte absorption du benzène ou de ses dérivés dans l'ultra-violet, 2°/ du dégagement important d'hydracides corrosifs, 3°/ de l'apparition de deux couches liquides, nous n'avons pu effectuer l'étude spectrographique que nous avions projetée sur ces solutions. En supposant qu'il nous ait été possible de déterminer des spectres, ceux-ci auraient très probablement soulevé de grosses difficultés d'interprétation, car, en plus du benzène, du bromure d'alcoyle et du chlorure d'aluminium, le milieu comporte une certaine proportion de complexe entre AlCl_3 et les composés organiques, ainsi que des alcoyl-benzène, formés dans cette synthèse du type FRIEDEL & CRAFTS.

B. - SPECTRES D'ABSORPTION DANS L'INFRA-ROUGE.

1) Addition du chlorure d'aluminium au benzène :

Cette étude a été réalisée, de même que pour les systèmes AlCl_3 -halogénures d'alcoyles étudiés au chapitre précédent, avec un spectrophotomètre BECKMAN I R 2.S, sous une épaisseur de 10^{-1} mm ; nous avons travaillé dans la zone spectrale comprise entre 6,5 et 15 μ (1540 à 666 cm^{-1}), et en utilisant le couple (I2,I-0,8).

Nous avons tracé successivement les spectres du benzène purissime puis celui d'une suspension $\text{AlCl}_3\text{-C}_6\text{H}_6$, légèrement trouble et jaunâtre.

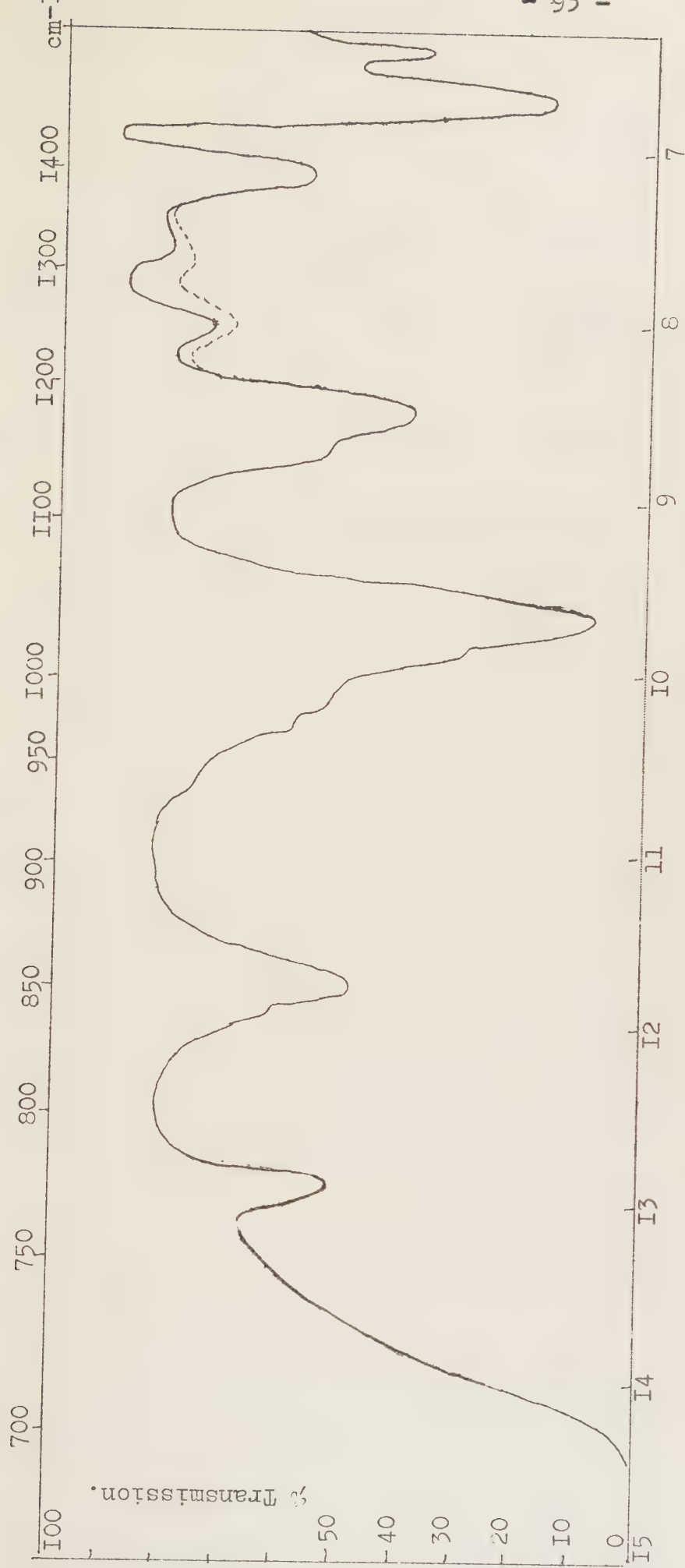
Les spectres obtenus sont représentés par les courbes de la Fig. 19. Nous constatons tout d'abord que ces deux spectres sont très sensiblement identiques ; ils se superposent rigoureusement entre 6,54 et 7,4 μ , et entre 8,5 et 15 μ , et, seule, la partie comprise entre les longueurs d'onde $7,4 < \lambda < 8,5$ est légèrement différente entre les deux spectres. Le fait que, dans cette zone, la solution absorbe un peu plus que le benzène pur ne saurait être attribué à un produit de réaction, mais plutôt à la présence des petites particules de AlCl_3 en suspension.

L'un et l'autre de ces spectres sont, par ailleurs, tout à fait identiques à ceux donnés dans la littérature pour le benzène (41) ; nous retrouvons les bandes caractéristiques dont les sommets sont situés aux longueurs d'onde suivantes :

λ (en μ) = 6,54 - 6,75 - 7,17 - 7,62 - 8,01 - 8,51 - 9,65 - 11,76 - 12,91 ; nous notons aussi des épaulements aux longueurs d'onde λ = 8,73 - 9,93 - 10,02 - 10,32 - 10,66 μ . De plus, il nous faut indiquer un épaulement à λ = 11,93 μ , qui

Fig. 19.

Spectres d'absorption I.R. du Benzène liquide (en pointillé : $C_6H_6 + AlCl_3$)



est caractéristique, de traces de thiophène que le benzène contient encore en teneurs infimes.

Notre étude spectrale, dans tout le domaine qu'il a été possible d'explorer dans l'ultra-violet, le visible et l'infra-rouge, nous conduit donc à cette conclusion nette, que le chlorure d'aluminium pur et anhydre ne réagit pas avec le benzène et y demeure insoluble. Nous apportons ainsi de nouvelles preuves expérimentales à ce fait, déjà signalé par de nombreux auteurs (Chapitre I).

2) Solutions de chlorure d'aluminium dans les mélanges de benzène et de bromure d'alcoyle.

Comme dans l'ultra-violet et pour les mêmes raisons, nous n'avons pu envisager l'étude des spectres infra-rouges de ces solutions.

II. - ETUDE DES GAZ LIBERES PAR ACTION DU CHLORURE D'ALUMINIUM SUR LES MELANGES DE BENZENE ET DE BROMURE D'ALCOYLE.

Si nous n'avons relevé dans la littérature aucun travail se rapportant à l'analyse des gaz formés par action du chlorure d'aluminium sur un halogénure d'alcoyle (Ière étape de la réaction de FRIEDEL & CRAFTS), nous pouvons, par contre, signaler que, en 1944 et 1948, KORSHAK & KOLESNIKOFF ont fait cette analyse dans le cas d'une réaction globale de FRIEDEL & CRAFTS, en examinant l'alcoylation du benzène par un bromure d'alcoyle en présence de chlorure d'aluminium. Ils constatèrent un dégagement simultané d'HBr et HCl dans un rapport qui, leur semblait-il, était fonction de la quantité d' $AlCl_3$. A part ce travail, il ne semble pas que ce dégagement gazeux ait été pris en considération par les auteurs qui s'intéressaient à l'étude du mécanisme de cette réaction ; aussi, après avoir effectué nous même les analyses de ces gaz formés dans la première étape, et dont les résultats ont été exposés au Chapitre III, nous avons jugé utile de les répéter sur la réaction globale, afin d'obtenir des renseignements plus précis et plus complets que ceux donnés par les deux auteurs russes.

La technique employée a été exactement la même que celle exposée dans le chapitre précédent.

Avant d'exposer nos résultats, précisons :

I°/ - qu'aucun dégagement gazeux ne se produit, même après 100 heures, lorsque nous mettons $AlCl_3$ anhydre en présence de C_6H_6 (fait déjà signalé au début de ce chapitre) ,

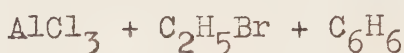
2°/ - que nous avons toujours engagé dans nos essais des proportions équimoléculaires de benzène et de bromure d'alcoyle ,

3°/ - que l'ordre d'addition des réactifs, au chlorure d'aluminium, est sans influence sur les proportions d'hydracides formés.

A. - RESULTATS.

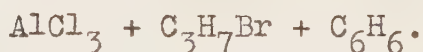
Les résultats que nous avons obtenus sont groupés dans les tableaux XIII et XIV.

T A B L E A U XIII.



Début de réaction			Après 100 heures.		
Concent.!	% Br ⁻	% Cl ⁻	Concent.!	% Br ⁻	% Cl ⁻
AlCl ₃ !			AlCl ₃ !		
g/l.			g/l.		
7,25	74,6	25,4	7,25	92,5	7,5
8,38	75,5	24,5	8,38	98,6	1,4
12,7	73,2	26,8	12,7	98,2	1,8
12,9	74,5	25,5	12,9	97,5	2,5
13,63	76,9	23,1	13,63	96,25	3,75
25,4	75,4	24,6	25,4	97	3
25,4	72,4	27,6	25,4	97,1	2,9

T A B L E A U XIV.



Début de réaction			Après 100 heures.		
Concent.!	% Br ⁻	% Cl ⁻	Concent.!	% Br ⁻	% Cl ⁻
AlCl ₃ !			AlCl ₃ !		
g/l.			g/l.		
1,94	68,7	31,3	1,94	98	2
1,97	63,1	36,9	1,97	98,3	1,7
3,17	77,6	22,4	3,17	100	0
3,24	85,1	14,9	3,24	100	0
3,87	85,3	14,7	3,87	100	0

Remarquons tout d'abord que le rapport des deux hydracides formés ne dépend pas, comme l'avaient admis KORSHAK et KOLESNIKOFF, de la teneur en chlorure d'aluminium du mélange réactionnel.

Nous constatons d'autre part, que ces rapports sont très semblables pour les deux bromures d'alcoyles, qu'il s'agisse du début ou d'une longue période réactionnelle ; rappelons qu'il n'en était pas de même en l'absence de benzène (Chap. III).

Enfin, il importe de mentionner un fait important qui n'apparaît pas dans ces tableaux : le dégagement d'hydracides est apparemment du même ordre dans le cas des deux systèmes. Nous n'avons fait aucune mesure de la quantité totale d'hydracides formés au bout d'un temps donné ; mais nos observations étaient suffisantes pour permettre d'affirmer qu'en présence de benzène les réactions évoluent, pour les deux systèmes, à peu près aussi rapidement, alors que nous avons observé (Chap. III) qu'en l'absence de benzène le chlorure d'aluminium réagit beaucoup moins vite avec le bromure d'éthyle qu'avec le bromure de propyle normal.

B. - CONCLUSIONS.

Nous croyons devoir attacher une importance toute particulière à ces résultats d'analyses de produit gazeux, car, si ces derniers avaient pu retenir un peu plus l'attention des auteurs de théories sur le mécanisme de la réaction de FRIEDEL et CRAFTS, il est probable que beaucoup d'hypothèses, faisant plus appel à l'imagination qu'à l'expérience, n'auraient pas été émises.

Si nous comparons l'action du chlorure d'aluminium sur les bromures d'alcoyles, en l'absence de benzène (Tableaux X et XI du Chapitre III) et en présence de benzène (Tableaux XIII et XIV du présent chapitre), nous constatons que l'hydrocarbure aromatique, qui participe à la deuxième étape de la réaction de FRIEDEL & CRAFTS (puisque'il est lui-même sans action sur AlCl_3), modifie considérablement les rapports d'hydracides observés en son absence, c'est-à-dire dans la première étape.

Si nous voulons, comme cela nous paraît légitime, pouvoir faire figurer ces dégagements d'hydracides dans les étapes d'une réaction du type FRIEDEL ET CRAFTS, il convient de substituer aux schémas ordinairement proposés, et que nous avons rappelés dans le Chapitre I, l'hypothèse déjà avancée par BÖESEKEN, il y a une trentaine d'années, suivant laquelle le chlorure d'aluminium agirait comme un catalyseur "disloquant" vis-à-vis des molécules organiques.

Pour expliquer, en effet, ces dégagement d'hydracides dans le premier acte de l'opération, nous pourrions admettre que, sous l'action du chlorure d'aluminium, une molécule plus ou moins stable, telle que celle d'un halogénure d'alcoyle et tout particulièrement, dans notre cas, celle du bromure de propyle normal, perdrait une molécule d'hydracide, d'acide bromhydrique présentement, en donnant alors naissance à un produit hautement réactif, un "propylène naissant" par exemple.

Deux cas peuvent alors se présenter : soit, ainsi que cela est réalisé dans les systèmes simples AlCl_3 -halogénure d'alcoyle, cette individualité réactive se trouve en présence d' AlCl_3 et peut alors réagir avec celui-ci, en libérant de l'acide chlorhydrique et formant un complexe ; soit, ainsi que c'est le cas dans les systèmes généraux de synthèses AlCl_3 -halogénure d'alcoyle-benzène, elle peut réagir préférentiellement avec le benzène plutôt qu'avec le chlorure d'aluminium, la vitesse de réaction de synthèse étant probablement supérieure à celle de formation du complexe, et, dans ce cas, il ne se formera que peu de complexes.

III. - ANALYSE THERMOMETRIQUE DE LA REACTION ENTRE LE CHLORURE D'ALUMINIUM ET LES BROMURES D'ALCOYLES EN PRESENCE DE BENZENE.

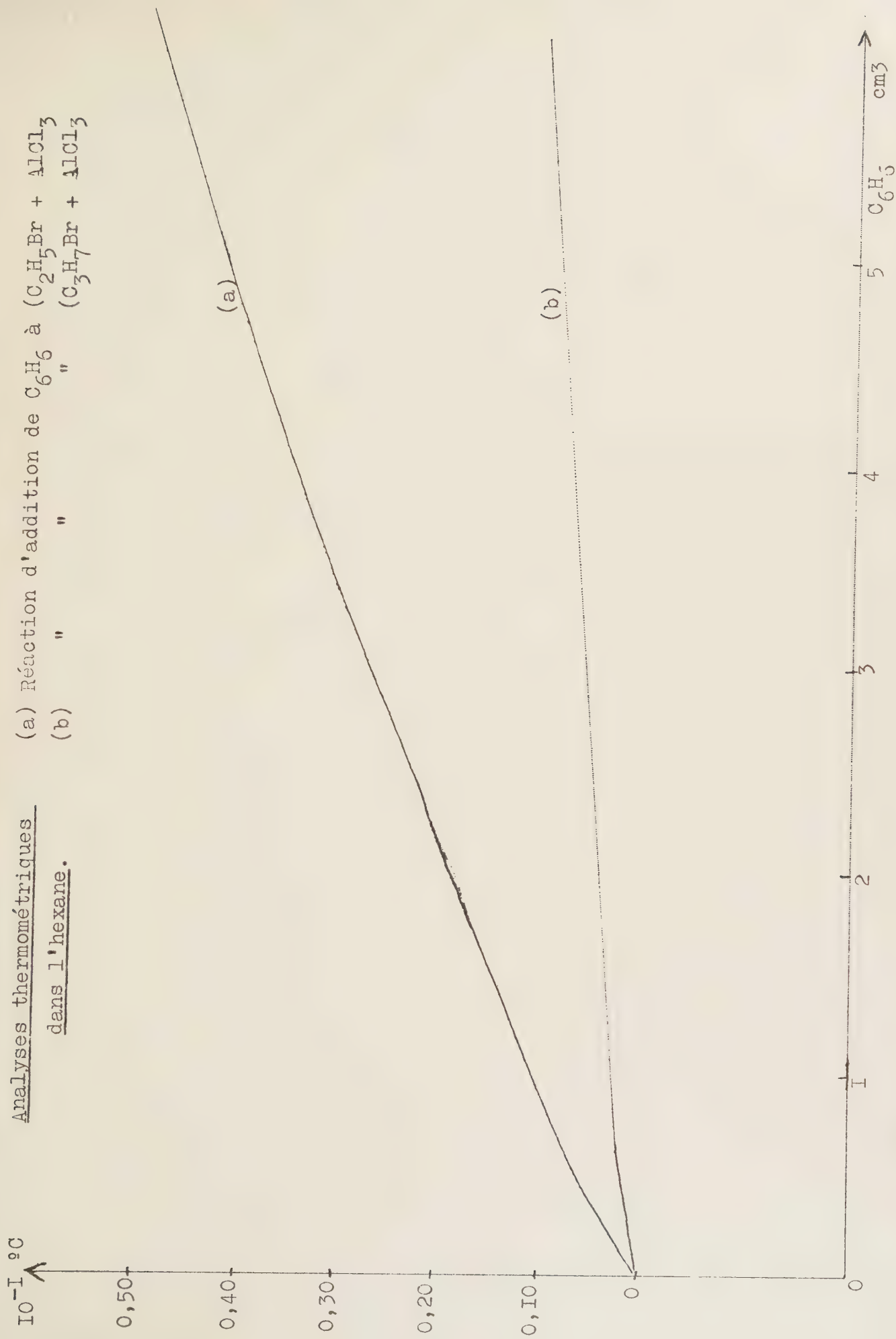
Pour cette étude thermométrique, nous avons utilisé l'appareillage décrit au Chapitre III (§ III) et réalisé les opérations suivantes :

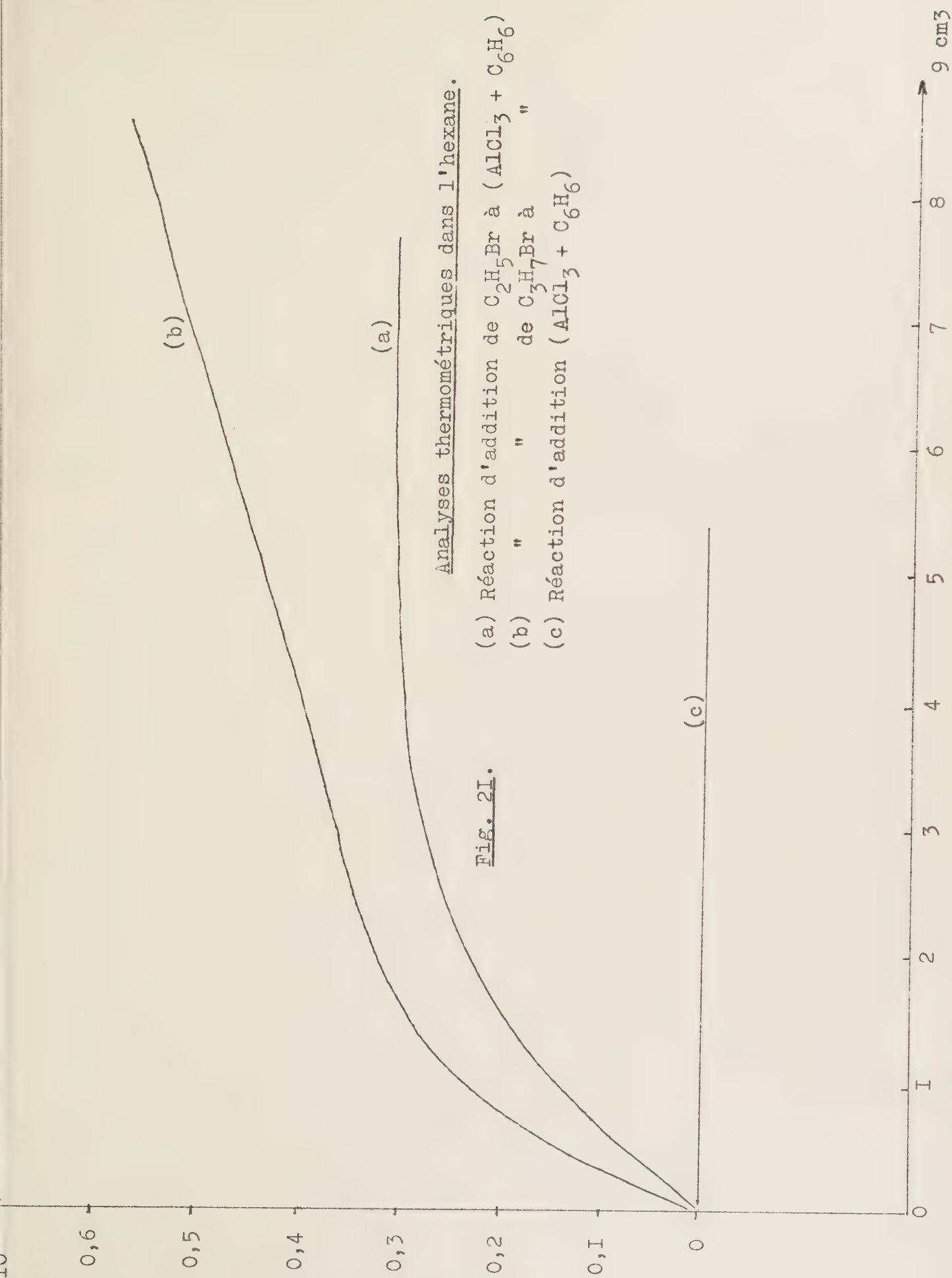
- 1°/ addition de benzène au chlorure d'aluminium en suspension dans l'hexane,
- 2°/ addition d'un bromure d'alcoyle à la suspension de chlorure d'aluminium dans le benzène (en milieu d'hexane),
- 3°/ addition de benzène à la solution de chlorure d'aluminium dans le bromure d'alcoyle (en milieu d'hexane).

Nos résultats sont consignés dans le Tableau XV et les courbes des Figures 20 et 21.

Analyses thermométriques
dans l'hexane.

(a)	Réaction d'addition de C_6H_6 à	$(C_2H_5Br + AlCl_3$
(b)	"	$(C_3H_7Br + AlCl_3$





T A B L E A U X V.

Rapports molaires des divers composés organiques.

$V \cdot C_6H_6$	4,24 cm ³	5 cm ³	$V \cdot C_2H_5Br$
4,84 cm ³			$5,45 \cdot 10^{-2} M$
5 cm ³	$5,65 \cdot 10^{-2} M$		
5,9 cm ³		$6,65 \cdot 10^{-2} M$	
$V \cdot C_3H_7Br$	5,19 cm ³		5 cm ³

Les conclusions qui se dégagent de ces expériences sont les suivantes :

1°/ - L'inertie du chlorure d'aluminium vis-à-vis du benzène, que nous avons déjà démontré par examen des spectres d'absorption, se trouve confirmée par l'absence de tout effet thermique lors de la mise en présence de ces deux corps ;

2°/ - Bien que l'emploi d'un diluant inerte (hexane), nécessité pour ces expériences thermométriques, ralentisse considérablement les réactions, nous remarquons que le benzène réagit régulièrement et progressivement sur la solution de chlorure d'aluminium dans l'halogénure d'alcyle ; le dégagement de chaleur observé évolue à peu près linéairement. Dans le cas du bromure d'éthyle, le phénomène thermique est plus important que pour le bromure de propyle ; nous expliquerons ce fait, apparemment surprenant, en considérant d'une part que la concentration de $AlCl_3$ est plus élevée, mais surtout nous devons tenir compte de la première étape : l'action du bromure d'alcyle sur le chlorure d'aluminium. Nous avons fait observer antérieurement que cette première étape correspond à une réaction beaucoup plus forte, avec C_3H_7Br qu'avec C_2H_5Br , et il nous a donc fallu attendre, pour le premier de ces bromures, plus longtemps avant d'ajouter le benzène, afin que l'équilibre thermique soit réalisé ; dans ces conditions, il s'est formé plus de complexe entre le chlorure d'aluminium et l'individualité réactive, ce qui a diminué la concentration de celle-ci. Les phénomènes thermiques observés seraient donc en accord avec cette hypothèse, formulée au paragraphe précédent, et suivant laquelle l'individualité réactive non saturée,

formée par action de AlCl_3 sur HBr , peut être en partie bloquée sous forme de complexe avec AlCl_3 ; le benzène, ajouté ensuite, réagirait d'autant moins facilement pour donner un alcoylbenzène, qu'il y aurait plus de complexe formé ;

3°/ - La réaction entre un halogénure d'alcoyle et la suspension de AlCl_3 dans C_6H_6 est plus irrégulière ; assez vive au départ, elle se modère ensuite et évolue lentement et régulièrement. Elle semble plus limitée dans le cas du bromure d'éthyle, ce qui est en accord avec le fait que ce dernier réagit moins vite avec le chlorure d'aluminium que le bromure de propyle.

CHAPITRE V.

-----ooOoo-----

CONCLUSIONS GENERALES.

Dans le premier chapitre de notre exposé, consacré à une brève revue bibliographique des travaux destinés à apporter quelques éclaircissements sur le mécanisme des synthèses du type FRIEDEL & CRAFTS, nous avons présenté les deux principales hypothèses retenues par les auteurs : celle des complexes ionisés, faisant jouer aux ions carbonium le rôle essentiel, et la théorie protonique suivant laquelle ce sont, au contraire, les ions H^+ , libérés par la dissociation d'un acide halogénoaluminique, qui doivent être pris en considération. Nous avons surtout essayé de dégager, à travers les nombreuses données de la littérature, souvent contradictoires, des bases expérimentales suffisamment solides pour être retenues, ainsi que les points faibles de ces deux théories. Il ressortait évidemment d'une telle étude critique, que la question, loin d'être définitivement tranchée, réclamait encore un supplément d'information, et cette opinion se trouve également exprimée dans des publications toutes récentes.

L'une des principales causes d'erreur d'interprétation, dans bon nombre de recherches assez anciennes, était, de toute évidence, l'insuffisance de soin apporté par les auteurs à purifier les substances étudiées et tout particulièrement les halogénures d'aluminium, qu'il est vraiment difficile d'obtenir purs et surtout rigoureusement anhydres. Nous nous sommes donc efforcé nous-même d'atteindre ce premier objectif, en purifiant notre chlorure d'aluminium par toute une série de sublimations sous azote et sous vide, et en contrôlant les progrès d'une telle purification par analyse spectrale. Persuadé que la technique que nous avons mise au point dans ce domaine pouvait rendre service à d'autres chercheurs, nous l'avons décrite en détails dans notre deuxième chapitre, et nous y avons également consigné nos méthodes de purification et nos critères de pureté pour les produits organiques que nous utilisions.

L'ensemble de nos résultats expérimentaux se trouve exposé dans les Chapitres III et IV. Désirant préciser le mécanisme d'une synthèse type, de FRIEDEL & CRAFTS, l'alcoylation du benzène par un halogénure d'alcoyle en présence de chlorure d'aluminium, nous avons tout naturellement pensé qu'il convenait d'essayer d'en examiner attentivement les divers étapes possibles, et

cette idée nous a conduit à étudier séparément :

- 1°/ l'action du chlorure d'aluminium sur les bromures d'éthyle et de propyle (Chapitre III),
- 2°/ l'action du chlorure d'aluminium sur les bromures d'alcoyles, en présence de benzène (Chapitre IV).

Parmi les diverses techniques qui pouvaient être envisagée pour un tel examen, nous avons choisi : 1°/ l'étude des spectres d'absorption de nos solutions dans le visible, l'ultra-violet et l'infra-rouge, 2°/ l'analyse des hydracides qui se dégagent lorsque une réaction intervient, 3°/ l'analyse thermométrique permettant de suivre l'évolution thermique de ces réactions. Les quelques travaux antérieurs relatifs à l'emploi de ces méthodes, que nous avons pu trouver dans la littérature (spectres ultra-violets, analyse des hydracides) étaient manifestement à reprendre, et nos propres résultats sont effectivement beaucoup plus nets et complets.

Des conclusions partielles, fixant, dans toute la mesure du possible, un certain nombre de points acquis, ont déjà été mentionnées dans nos chapitres III et IV. Nous en résumerons ici les grandes lignes, en essayant d'en déduire des renseignements d'ordre plus général, qui permettent de faire le point sur la délicate question que nous avons abordée.

A) - Il convient tout d'abord de revenir sur l'interprétation des expériences de WERTYPORCH et de ses collaborateurs d'après ces auteurs, les résultats de leurs mesures de conductibilité et de migration d'aluminium vers l'anode ne pouvaient s'expliquer que par l'hypothèse de complexes ionisés du type $R^+ AlX_4^-$. Nous avons déjà vu, au Chapitre I, que les expériences, beaucoup plus récentes et particulièrement soignées de ROSS & VAN DYKE, contredisaient les expériences d'électrolyse de WERTYPORCH et suggéraient d'autres hypothèses pour expliquer la conduction électrique des solutions : ils admettaient en particulier l'existence d'ions X^- et AlX_2^+ . Nous croyons en effet très possible que dans les solutions, rigoureusement anhydres, de tels ions puissent être responsables de la conductibilité, somme toute assez faible, observée par les auteurs. Mais peut-on garantir qu'aucune trace d'eau ne soit apportée au milieu par les réactifs ? - Nous avons en effet remarqué la très nette différence de réactivité entre le chlorure d'aluminium sublimé trois fois sous azote sec et celui qui, après cette première purification, avait subi une triple sublimation sous vide ; avec les moindres traces d'eau, les hydracides qui apparaissent, dès le début de la réaction, peuvent, de toute évidence, être responsables d'un accroissement de la conductibilité électrique du milieu, sans qu'il

soit du tout nécessaire de faire intervenir la présence de complexes ionisés. Et ce qui nous autorise à suspecter l'existence de traces d'eau dans les solutions étudiées par WERTYPOROCH et alia, c'est qu'ils précisent dans leurs publications que ces solutions étaient colorées en jaune, alors que nous avons nous-même constaté, après ROSS et VAN DYKE, qu'en milieu rigoureusement anhydre, les solutions fraîchement préparées ne le sont pas.

Nous remarquerons enfin, que le fait d'attribuer aux hydracides les variations de conductibilité des solutions, se trouve encore appuyé par le parallélisme entre l'importance de ces variations observées par WERTYPOROCH et celle du dégagement d'hydracides observé par nous : WERTYPOROCH signalait en effet, que l'accroissement de conductibilité par addition de AlCl_3 à $\text{C}_2\text{H}_7\text{Cl}$ était environ trente fois supérieur à celui observé dans le cas de $\text{AlCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$; par contre, l'addition du benzène à ces solutions doublait la conductibilité dans le cas de $\text{C}_2\text{H}_7\text{Cl}$ et la centuplait dans le cas de $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$. Or, si nous nous reportons aux indications que nous avons données dans les Chapitres III et IV sur l'importance des dégagements d'hydracides dans le cas de l'action de AlCl_3 sur $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ et $\text{C}_2\text{H}_7\text{Br}$, en l'absence puis en présence de benzène, nous constatons que, de façon qualitative, la conductibilité évolue comme le dégagement d'hydracides.

B) - Une deuxième catégorie d'expériences, dont les résultats sont généralement invoqués comme arguments en faveur de l'hypothèse des complexes ionisés, est l'échange isotopique des halogènes radioactifs entre halogénures organiques et minéraux. Comme nous l'avons rappelé au Chapitre I, FAIRBROTHER avait été le premier à montrer par cette technique que, par exemple, un échange d'atomes de chlore a lieu entre AlCl_3 et un chlorure d'alcoyle, même en l'absence d'un tiers composant. Ce fait expérimental indiscutable n'est cependant pas une preuve de l'existence du complexe ionisé $\text{R}^+ [\text{AlCl}_4]^-$, comme l'ont montré, beaucoup plus récemment, WALLACE & WILLARD puis BLAU & WILLARD, qui considèrent essentiellement l'échange du chlore entre le chlorure organique et le chlorure d'aluminium solide : l'échange s'effectue à la surface de ce dernier.

Or, il est évident qu'en faisant réagir, comme c'était le cas de nos propres expériences, du chlorure d'aluminium sur des bromures d'alcoyles, et en déterminant dans les hydracides formés le rapport HCl/HBr , nous pouvions caractériser l'échange d'halogènes aussi facilement qu'avec des atomes marqués, et c'est justement ce qui nous a guidé dans le choix de nos réactifs. Le fait que nous ayons toujours trouvé, en l'absence de benzène, un mélange des deux hydracides, est tout à fait en accord avec les résultats des essais basés sur les échanges isotopiques que nous

venons de rappeler ; mais nous croyons devoir leur donner une interprétation beaucoup plus conforme à l'opinion de WILLARD et ses collaborateurs qu'à celle de FAIRBROTHER.

1) - Lorsque AlCl_3 réagit sur $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, on observe un faible dégagement d'hydracides où prédomine HCl (Tableau X); si nous admettons alors, comme nous l'avons déjà proposé au chapitre III, que AlCl_3 agissant sur $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ provoque un dégagement d' HBr par dislocation de la molécule, la majeure partie de cet hydracide pourrait, avant de se dégager, échanger son Br avec Cl de AlCl_3 solide qui, dans ce cas, est effectivement lentement soluble dans le milieu ;

2) - Lorsque, par contre, AlCl_3 réagit sur $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$, on observe un dégagement d'hydracides beaucoup plus important où prédomine cette fois HBr (Tableau XI). Dans ce cas, AlCl_3 disloquant bien plus facilement la molécule moins stable $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$, l'hydracide HBr se dégage en majeure partie avant de subir la réaction d'échange ; cette dernière se trouvant d'ailleurs entravée par la plus rapide dissolution de AlCl_3 ;

3) - Si nous considérons enfin les réactions de AlCl_3 sur chacun des deux bromures $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ et $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$, en présence de benzène cette fois (Tableaux XIII et XIV), nous constatons, dans l'un et l'autre cas, un abondant dégagement d'hydracides où prédomine toujours HBr , et une dissolution rapide du chlorure d'aluminium ; nous pouvons donc admettre que la réaction d'échange est très faible dans ces cas.

C) - Il nous reste maintenant à essayer, grâce à nos expériences dont les résultats recoupent en général ceux de nos prédécesseurs, de faire le point sur la question des complexes, si souvent considérés comme les intermédiaires réactifs dans les synthèses du type FRIEDEL & CRAFTS :

1) En ce qui concerne d'abord l'acide chloro-aluminique H AlCl_4 , que THOMAS, dans sa théorie protonique, et quelques autres (Chap. I), admettaient par simple raison de commodité mais sans preuves expérimentales sérieuses, nous pouvons en nier l'existence, comme l'ont déjà fait BROWN et ses collaborateurs. Nous ajouterons en effet aux arguments de ces derniers notre constatation, exposée à la fin du chapitre IV, qu'il ne se produit aucun effet thermique lorsqu'on fait arriver HCl anhydre dans du chlorure d'aluminium en suspension dans l'hexane ;

2) Nous pouvons également nier, de façon formelle, une réaction quelconque entre le chlorure d'aluminium et le benzène en milieu anhydre. FRIEDEL & CRAFTS avaient basé, à l'origine, leur mécanisme sur une telle réaction ; on en parle aussi dans quelques mémoires ultérieurs, mais BROWN et

PEARSALL affirmaient, en 1952, que AlCl_3 ne se dissout ni ne réagit avec les hydrocarbures aromatiques, en l'absence d'acide chlorhydrique. Nous sommes en mesure de confirmer entièrement les conclusions de ces derniers auteurs, en nous appuyant sur nos déterminations spectrales et nos mesures thermiques décrites au Chapitre IV. Toutefois, ceci n'exclut pas la possibilité d'une activation de la molécule de benzène par AlCl_3 ;

3) - Que penser maintenant du complexe, ionisé pour la plupart, non ionisé pour quelques-uns, qui se forme par réaction du chlorure d'aluminium sur l'halogénure d'alcoyle ?

Si l'équation, traduisant une telle réaction dans notre cas particulier,



rentre pleinement dans le cadre de la théorie électronique des acides et des bases de LEWIS, nous n'y voyons cependant pas figurer la présence des hydracides HCl et HBr , dont nous avons constaté le dégagement indiscutable et que nous avons dosés. On peut tout de même s'étonner que d'autres auteurs, ayant constaté également un dégagement d'hydracide dans ce premier stade de la réaction de FRIEDEL & CRAFTS, n'aient pas cru devoir en tenir compte !

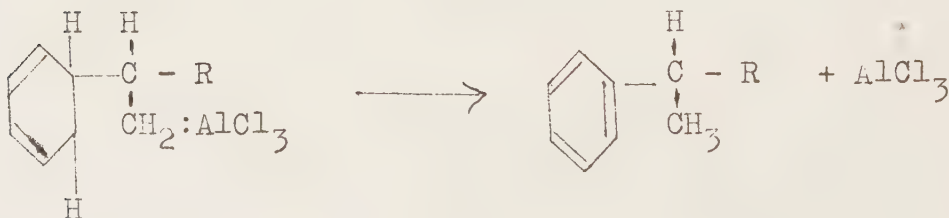
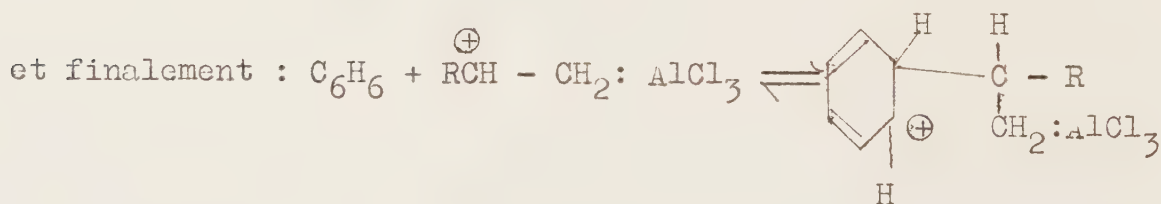
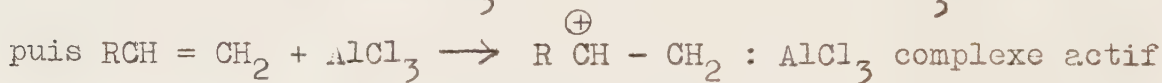
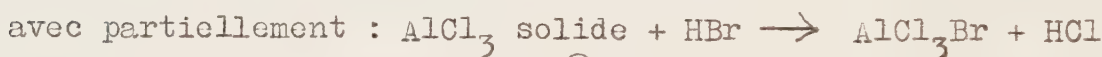
D'autre part, en examinant en fonction du temps les spectres d'absorption dans le visible et l'ultra-violet de nos solutions, nous avons suivi le développement de bandes d'absorption très certainement caractéristiques d'un complexe qui se forme lentement (Chap. III) ; rappelons aussi que ce complexe apparaît plus vite, si AlCl_3 n'est pas rigoureusement anhydre, et qu'il se développe de façon plus limitée lorsque le bromure d'alcoyle a été préalablement saturé d'hydracide.

De ces faits, nous croyons pouvoir conclure qu'effectivement un complexe se forme, mais : 1°/ qu'il n'est vraisemblablement pas celui, ionisé ou non, qui figure dans la réaction écrite plus haut, 2°/ qu'il ne doit probablement pas jouer le rôle d'individualité réactive dans la réaction de FRIEDEL & CRAFTS.

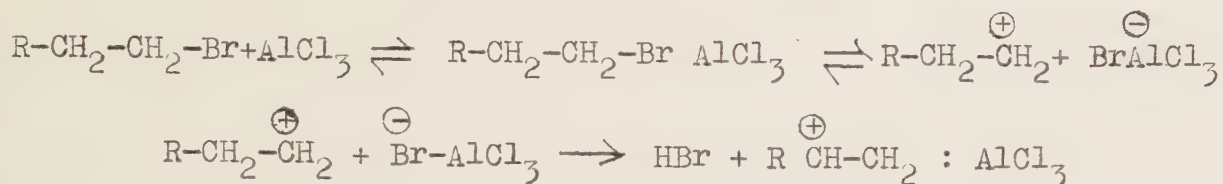
D) - Si nous voulons maintenant essayer de dégager de tous ces résultats notre propre opinion sur le mécanisme de la réaction de FRIEDEL & CRAFTS, dans le cas restreint de nos propres expériences, nous admettrons d'abord que le rôle catalytique du chlorure d'aluminium s'exerce par une activation particulière de la molécule de bromure d'alcoyle, d'autant plus intense que celle-ci est moins stable. Si nos essais ne permettent évidemment pas de préciser la nature de cette activation, que BÖESEKEN avait appelée une action "disloquante", nous pouvons supposer qu'elle se

traduit par la formation d'une molécule non saturée à l'état naissant, avec libération d'acide bromhydrique. Ce dernier peut, à son tour, en partie échanger son atome de Br avec Cl de AlCl_3 solide, comme nous l'avons dit précédemment, ce qui explique le dégagement observé des deux hydracides. Dans le cas d'une molécule peu stable, comme celle de $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$, l'action disloquante du chlorure d'aluminium se traduit à la fois par un dégagement important d'acide bromhydrique et par une isomérisation de la molécule, comme nous l'ont nettement montré nos spectres infra-rouges.

Dès que s'est formée l'oléfine à l'état naissant, celle-ci réagira avec le chlorure d'aluminium pour former un complexe, qui se traduira par un spectre d'absorption caractéristique. Ces complexes entre les oléfines et le chlorure d'aluminium ont été souvent signalés ; dans la théorie classique de l'alkylation du noyau aromatique par les oléfines, on admet que ce sont, eux, les individualités réactives qui se fixent sur le noyau. Nous pourrions donc supposer, qu'en présence du benzène l'alkylation par le bromure d'alkyle se fait par l'intermédiaire d'un tel complexe, et nous écririons la suite des réactions :



Remarquons qu'un tel schéma fait toujours jouer un rôle essentiel au complexe intermédiaire, que nous avons supposé se former par action électrophile du catalyseur acide sur la base oléfine. Mais rien ne s'opposerait, alors, à ce que ce complexe actif soit formé à partir du complexe ionisé classique, suivant un processus rendant également compte du dégagement d'hydracide à ce premier stade de la synthèse :



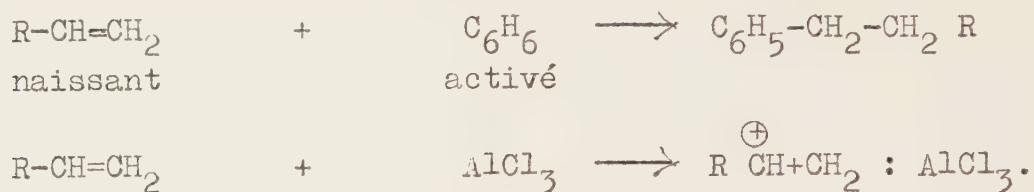
Comme on le voit, ces deux variantes de la théorie classique peuvent permettre de justifier le dégagement d'hydracide dans le premier stade d'une réaction de FRIEDEL & CRAFTS : action de AlCl_3 sur R Br . Au contraire, dans les mécanismes que l'on a l'habitude d'écrire, en faisant attaquer la molécule de benzène par un ion carbonium non complexé, ou par un complexe $\text{RX} : \text{MX}_3$, suivant une réaction de déplacement nucléophile, comme l'ont proposé BROWN et ses collaborateurs, on ne fait intervenir ce dégagement d'hydracide qu'au dernier stade réactionnel.

Il apparaît difficile de départager ces deux conceptions et rien ne s'opposerait à admettre la première, sous l'une ou l'autre de ses variantes, lorsque le benzène n'est pas présent dans le milieu, et la deuxième aussi bien que la première lorsque le benzène est ajouté au bromure d'alcoyle.

Nous avons pourtant l'impression que ces diverses hypothèses ne sont pas absolument satisfaisantes ; nous hésitons personnellement à considérer les complexes, ionisés ou non, comme les individualités réactives étant donnée leur stabilité. Nous avons insisté en effet, au chapitre III, sur la solidité avec laquelle l'aluminium s'y trouvait dissimulé vis-à-vis de ses réactifs analytiques ; nous savons aussi, d'après l'expérience des chimistes organiciens, que les quantités de chlorure d'aluminium qu'il y a lieu d'employer dans les nombreuses synthèses de FRIEDEL & CRAFTS sont supérieures à celles qu'exigerait une action catalytique pure. Par conséquent, il est beaucoup plus logique d'admettre, comme l'a écrit depuis plus de trente ans BÖESEKEN, que le complexe paralyse l'action du catalyseur beaucoup plus qu'il ne la favorise.

Pourquoi ne pas supposer alors que la molécule non saturée, qui vient juste prendre naissance par dislocation de la molécule de bromure de propyle, ne puisse pas réagir dans cet état naissant, avec le benzène, activé lui-même par AlCl_3 (mais sans formation de complexe) ?

Et nous aurions ainsi les deux réactions concurrentes :



Le premier de ces processus étant le plus rapide, la synthèse de FRIEDEL & CRAFTS est possible avec un rendement satisfaisant ; mais nous pouvons nous rendre compte que ce rendement se trouve limité par une formation inévitable de complexe et que, sous cette forme, une partie du chlorure d'aluminium demeure dissimulé et sans action catalytique.

Malgré les arguments d'ordre expérimental que nous avons apportés dans le présent travail à l'appui d'une telle hypothèse, nous ne nous dissimulons pas qu'elle nous paraît encore bien précaire. Nous espérons néanmoins qu'elle est de nature à susciter de nouvelles recherches pour en confirmer ou en infirmer les points essentiels ; en la proposant, nous n'avons eu d'autre prétention que de rechercher à expliquer, le plus simplement possible, le résultat de nos observations.

BIBLIOGRAPHIE.

- (I) C.A. THOMAS, Anhydrous Aluminum Chloride in Organic Chemistry - New York - Reinhold Publishing Corp.(I94I).
- (2) C. FRIEDEL & J.M. CRAFTS, Ann. Chim. Phys. (6) 14, 433-472 (I888),
(6) I, 449-532 (I884),
Comptes rendus 85, 74-77 (I877).
100, 692-698(I885),
Ber. 22, Ref. 98 (I889).
- (3) E.R. ALEXANDER Principles of Ionic Organic Reactions (Wiley & Sons - New York (I950).
- (4) G.N. LEWIS, Valence and the Structure of Molecules (The Chemical Catalog. Co. New York I923).
- (5) A.E. REMICK, Ph. D. Electronic Interpretations of Organic Chemistry (Wiley & Sons - New York - I950).
- (6) W.F. LUDER & S. ZUFFANTI, The Electronic Theory of Acids and Bases (Wiley & Sons - New York - I946).
- (7) E. WERTYPOROCH & A.WOHL, Ber. 64 B, I357 (I93I).
E. WERTYPOROCH Ber. 64 B, I369 (I93I).
E. WERTYPOROCH & T.FIRLA, Ber A.I62, 398 (I932).
- (8) H. Ulich & G. HEYNE Z. Electrochem. 4I, 509 (I935).
- (9) F. FAIRBROTHER J. Chem. Soc. (I936), p. 847.
" " " (I937), p. 503.
- (IO) " Trans. Faraday Soc. 37, 763 (I94I).
- (II) CALLOWAY Chem. Revs. 17, 327 (I935).
C.C. PRICE " " 29, 37 (I939).
D.V. NIGHTINGALE " " 25, 329 (I939).
P.H. GROGGINS, Ind. Eng. Chem. 40, I608 (I948).
A.W. FRANCIS, Chem. Revs. 43, 257 (I948).
C.C. PRICE, In ADAMS -Org. Reactions. Vol.III, p. I (Wiley & Sons - New York (I946).
In ADAMS - Org. Reactions. Vol. V, p. 229 (Wiley & Sons -New York(I949).
E. BERLINER, J. Gen. Chem. (U.S.S.R.) I4, IO92, (I944).
- (I2) V.V. KORSHAK et G.S. KOLESNIKOV
- (I3) M.J. BOESEKEN Rec. Trav. Chim. P.B. 39, 623-26, (I920),
" " " " 45, 458-6I, (I926).
- (I4) V.V. KORSHAK et G.S. KOLESNIKOV J. Gen. Chem. (U.S.S.R.) I8, 7 (I948).
- (I5) MEERWEIN Lieb. Ann. 455, 227 (I927).

- (16) V.V. KORSHAK et J. Gen. Chem. (U.S.S.R.) 18
N.N. LEBEDEV I766-74 (1948).
- (17) C.H. WALLACE et J. Am. Chem. Soc. 72, 5275 (1950).
J.E. WILLARD,
- (18) M. BLAU & J.E. WILLARD, " " " 73, (I) 442(1951).
(19) ROSS & VAN DYKE, " " " 72, 3619 (1950).
- (20) P.H. GROGGINS Unit. Processes in Organic Chemistry,
Edit. IV - New York (1952).
- (21) L. SCHMERLING Ind. Eng. Chem. 45, 1447 (1953).
- (22) H.C. BROWN, H.W. PEAR-
SALL, L.P. EDDY,)
W.J. WALLACE, (Ind. Eng. Chem. 45, 1462 (1953).
M. GRAYSON et)
K. LEROINELSON)
- (23) V.N. IPATIEFF et Ind. Eng. Chem. 28, 461-64 -(1936).
A.V. GROSSE,
V.N. IPATIEFF, H. PINES)
& L. SCHMERLING,) J. Org. Chem. 5, 253-63 (1940).
- (24) H. PINES & R.C. WACKHER, J. Am. Chem. Soc. 68, 595(1946),
" " " " 68, 1642(1946),
" " " " 68, 2518(1946).
- (25) D.P. STEVENSON et " " " " 70, 2890(1948).
O. BRECK
- (26) LEIGHTON & HELDMAN, " " " " 65, 2276(1943).
(26bis) POWELL & REID, " " " " 67, 1020(1945).
- (27) C.M. FONTANA et " " " " 70, 2881(1948).
R.J. HEROLD,
H.C. BROWN, H. PEARSALL " " " " 72, 5347 (1950).
& L.P. EDDY
H.C. BROWN & H. PEARSALL, " " " " 73, 4681 (1951).
" " " " 74, 191 (1952).
" " Ind. Eng. Chem. 45, 1462 (1953).
G. BADDELEY J. Chem. Soc. I, 994 (1950).
R.L. RICHARDSON et " " " 73, 5096 (1951).
S.W. BENSON
- (28) B.N. DOLGOV et J. Gen. Chem. (U.S.S.R.) 20, 445,
N.A. KUCHUMOVA (1950).
B.N. DOLGOV, N.I. SORO- " " " 21, 509,
KINA, & A.S. CHERKASOV, (1951)
B.N. DOLGOV & N.A. LARIN, " " " 20, 450(1950)
- (29) RADZIVANOVSKII Ber. 28, 1135 (1895).
- (30) D.D. ELEY & P.J. KING, Trans. Faraday Soc. 47, (12) 1287,
(1951).
- (31) M.H. DILKE, D.D. ELEY B. Sc. Research 2, 538 (1949).
& H.J. FERRY,
- (32) J. TIMMERMANS, Physico-Chemical constants of Pure
Organic Compounds (Elsevier Pub. Cy.
1950).
- (33) CRYMBLE J. Chem. Soc. 101, 266 (1912).
(33bis) F.H. GETMAN P. Phys. Chem. 29, 853 (1925).
- (34) KORTUM & SEILER Angew. Chem. 52, 687 (1939).
- (35) E.B. SANDELL Colorimetric Determinations of tra-
ces metals (Intersc. New York -
2^o ed. - 1950).

T A B L E des M A T I E R E S .

	<u>Page.</u>
INTRODUCTION	I
<u>CHAPITRE I.</u>	
COUP D'OEIL SUR LES MECANISMES PROPOSES POUR INTERPRE- TER LES REACTIONS DU TYPE FRIEDEL & CRAFTS	5
I - HYPOTHESE DES COMPLEXES IONISES	6
II - THEORIE PROTONIQUE	12
III - CONCLUSIONS.....	14
<u>CHAPITRE II.</u>	
PURIFICATION DES PRODUITS	15
I - CHLORURE D'ALUMINIUM :	15
A - Sublimation sous acide chlorhydrique gazeux et sec	16
B - Sublimations sous courant d'azote sec	19
C - Sublimations sous vide.....	19
II - PRODUITS ORGANIQUES :	25
A - Halogénures d'alcoyle	26
B - Hydrocarbures aromatiques	26
III - CRITERES DE PURETE :	26
A - Chlorure d'aluminium	26
B - Produits organiques	29
<u>CHAPITRE III.</u>	
ACTION DU CHLORURE D'ALUMINIUM SUR LES HALOGENURES D'ALCOYLES :	31
I - ETUDE SPECTROGRAPHIQUE :	31
A - Spectres d'absorption dans le visible et l'ultra-violet	32
1) Mode opératoire	32
2) Spectres d'absorption	32

a) dans l'eau.....	32
b) dans le dichloréthane symétrique	33
c) dans les bromures d'alcoyles..	34
α) Solutions de chlorure d'aluminium dans le bromure d'éthyle	34
β) Solutions de chlorure d'aluminium dans le bromure de propyle normal	37
γ) Essai d'application de la loi de LAMBERT-BEER	38
3) Vitesse de réaction de $AlCl_3$ sur C_2H_5Br	46
4) Influence des tiers composants sur la formation et l'évolution des complexes chlorure d'aluminium - halogénures d'alcoyles	49
a) Influence de l'eau	50
b) Influence des hydracides	54
α) Cas du bromure d'éthyle	54
β) Cas du bromure de propyle normal.....	55
γ) Cas du dichloréthane symétrique	59
c) Conclusions sur l'influence de l'eau et des hydracides	60
5) Stabilité des complexes	60
B - Etude spectrographique d'absorption en lumière Infra-rouge	62
1) Mode opératoire	62
2) Spectres d'absorption	63
a) Chlorure d'aluminium dans le bromure d'éthyle	63
b) Chlorure d'aluminium dans le bromure de propyle normal	64
II - ETUDE DES GAZ LIBERES PAR ACTION DU CHLORURE D'ALUMINIUM SUR LES BROMURES D'ETHYLE ET DE PROPYLE NORMAL	70
A - Technique opératoire :	70
1) Choix de la solution absorbante et influence des traces d'halogénures d'alcoyles entraînés	75

2) Courbe potentiométrique de précipitation des ions Br^- et Cl^-	75
3) Analyse qualitative des gaz	76
B - Résultats	79
III - ANALYSE THERMOMETRIQUE DE LA REACTION ENTRE LE CHLO- RURE D'ALUMINIUM ET LES HALOGENURES D'ALCOYLES	81
A - Technique opératoire	81
B - Résultats	82

CHAPITRE IV.

ACTION DU CHLORURE D'ALUMINIUM SUR LE BENZENE ET LES MELANGES DE BENZENE ET D'HALOGENURE D'ALCOYLE	89
I - ETUDE SPECTROGRAPHIQUE	89
A - Spectres d'absorption dans le visible et l'ultra-violet	89
1) Addition de chlorure d'aluminium au benzène	89
2) Solution de chlorure d'aluminium dans les mélanges de benzène et d'halogénure d'al- coyle	90
B - Spectres d'absorption dans l'Infra-rouge	92
1) Addition du chlorure d'aluminium au benzène	92
2) Solutions de chlorure d'aluminium dans les mélanges de benzène et de bromure d'alcoyle	95
II - ETUDE DES GAZ LIBERES PAR ACTION DU CHLORURE D'ALU- MINIUM SUR LES MELANGES DE BENZENE ET DE BROMURE D'ALCOYLE	95
A - Résultats	96
B - Conclusions	97
III - ANALYSE THERMOMETRIQUE DE LA REACTION ENTRE LE CHLORURE D'ALUMINIUM ET LES BROMURES D'ALCOYLES EN PRESENCE DE BENZENE	98

CHAPITRE V.

CONCLUSIONS GENERALES	105
BIBLIOGRAPHIE	113
TABLE des MATIERES	115

